



TITLE:

熱プラズマによる純チタンの窒化  
処理と反応機構に関する研究(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

玉置, 昌哉

---

CITATION:

玉置, 昌哉. 熱プラズマによる純チタンの窒化処理と反応機構に関する  
研究. 京都大学, 2001, 博士(人間・環境学)

ISSUE DATE:

2001-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3183589>

RIGHT:

# 熱プラズマによる純チタンの窒 化処理と反応機構に関する研究

2001 年

玉置 昌哉

# 目次

## 第1章 緒言

§ 1-1 本研究の背景 .....	1
1-1-1 プラズマ窒化法による表面改質 .....	2
1-1-2 プラズマ窒化の特徴 .....	3
1-1-3 従来の研究とその問題点 .....	6
§ 1-2 本研究の目的 .....	9
§ 1-3 本論文の構成 .....	10
参考文献 .....	12

## 第2章 実験方法

§ 2-1 試料作成方法	
2-1-1 Ti-N 系平衡状態図と窒化用純チタン試料作製 .....	14
2-1-2 プラズマジェット材料合成装置 .....	18
2-1-3 窒化条件 .....	22
2-1-4 窒化手順 .....	22
§ 2-2 試料の評価方法	
2-2-1 組織観察 .....	23
2-2-2 EPMA .....	23
2-2-3 粉末 XRD, 微小部 XRD .....	23
2-2-4 硬度測定 .....	24
2-2-5 SIMS .....	24
2-2-6 ERD .....	25

2-2-7 発光分光法 .....	28
参考文献 .....	31
第3章 実験結果	
§ 3-1 純チタン窒化層の組織、構造及び硬度に関する特徴	
3-1-1 はじめに .....	33
3-1-2 実験結果 .....	33
3-1-3 まとめ .....	46
§ 3-2 窒化層の組成分析方法の開発	
3-2-1 はじめに .....	47
3-2-2 実験結果 .....	47
3-2-3 まとめ .....	58
§ 3-3 窒化層及びボイドの形成過程	
3-3-1 はじめに .....	59
3-3-2 実験結果 .....	59
3-3-3 まとめ .....	66
§ 3-4 水素ガス添加による窒化反応の促進	
3-1-1 はじめに .....	67
3-1-2 実験結果 .....	67
3-1-3 まとめ .....	81
参考文献 .....	82

第4章 考察	
§ 4-1 はじめに .....	84
§ 4-2 チタン窒化層の形成過程 .....	85
§ 4-3 ボイドの形成過程 .....	90
§ 4-4 水素ガス添加による窒化反応の促進効果 .....	95
参考文献 .....	100
第5章 結言	
本研究に関する投稿論文 .....	106
謝辞 .....	107

## 第1章 緒言

## § 1-1 本研究の背景

金属表面の改質を目的としたプラズマ窒化が工業的に広く実施されており、耐摩耗性の向上等に著しい成果を挙げてきた[1]。しかし、これまで行われてきた研究は、形成された窒化層と耐摩耗性との関係のような機械的性質の向上に関するもの[2、3]が中心であり、プラズマ窒化の反応機構、窒化層成長過程のような基礎的な事柄については、十分理解されているとは言い難い。近年、益々要求されている窒化層の更なる性能向上、反応効率の向上のためにも、反応の素過程についての理解は不可欠であると考えられる。

プラズマ窒化の反応過程に関する従来の研究は、大別して以下の観点から行われてきた。

- 1) プラズマ中に生成される活性種の検出と、活性種が窒化反応において果たす役割[4～7]。
- 2) 組織、結晶学的評価から得られた結果に基づく、窒化層の形成過程に関する考察[8～10]。

1)については、プラズマ中においてイオンやラジカル等の活性種が生成されることが、通常的气体窒化との最大の相違であるため、プラズマ窒化の研究で最も重要な課題となっている。具体的には、分光法[4]や質量分析法[5]等のin-situ観測手法によりプラズマ中の活性種を直接検出し、窒化層成長との関連について調べる研究が行われてきた。また、水素の役割の解明という観点からも、プラズマ中の活性種の影響について調べられている。これは、窒化の際の原料ガスに水素ガスを添加することにより、酸化防止のみならず反応性も向上することが知られているが、水素の真の挙動については明確でないことによる。

次に2)については、特に窒化層の成長過程という観点から調べた研究で、ガス窒化の研究においても検討されている。2)の研究では、組織、結晶学的により詳細な検討が行われ、鉄やチタン等の純金属のみならず、各種スレンテス[8]や、Ti-6Al-4Vに代表されるチタン合金等[9、10]の窒化層についても対象が広がられている。試料の評価で困難なのは、軽元素である窒素と水素の濃度測定で、特にチタン窒化層中では種々の問題があるので、これまでに得られた知見は限られて

いる[11、12]。

### 1-1-1 プラズマ窒化法による表面改質

#### (1) プラズマ窒化

表面改質の役割は、従来の構造材料を、優れた表面処理によって高度な機能を付加することにある。例えば、代表的な素材である鉄鋼の場合、靱性がある芯材の上に表面処理を施すことにより、耐磨耗性や疲労強度を向上させる試みがなされている。具体的には、高温で炭素あるいは窒素を表面層の一定の深さまで拡散させることによって、表面を硬化させる処理法が以前から行われてきた。

窒化に関しては1923年のクルップ社のA. Fryによるアンモニアガス窒化が世界で初めてとされている[13]。そのプロセスにプラズマを利用したのが、1930年代のBerghausによるグロー放電プラズマを用いた研究であるが、放電制御の困難さのため研究段階の域を出ず[14]、1970年代になって本格的な実用化に至っている。グロー放電を利用する鉄鋼のプラズマ窒化は、試料に負のバイアスを印加し、プラズマ中で生成された正イオン種を試料に加速して衝突させて行っているため、一般的にイオン窒化と呼ばれている。イオン窒化の方がガス窒化よりも反応性が高く、形成された窒化層の組織形態も若干異なる[15]。イオン窒化では、一般的に $N_2+H_2$ の20～60vol. % $H_2$ 混合ガスが選ばれており、ガス窒化でよく用いられているアンモニアガスは使用されない。また、利用されるプラズマの種類は、工業的には圧倒的にDCグロー放電プラズマが用いられており、その他研究目的としてRF放電[16]、DCパルス放電プラズマ[17]等を用いた研究も行われている。

#### (2) 純チタン及びチタン合金の表面改質

近年、鉄鋼のみならず、純チタン及びチタン合金のプラズマ窒化による表面改質の研究も始められている。これまで、チタン合金は、比強度が高く、融点が高いという材料物性を活かして航空機材料、発電用蒸気タービン等の構造材料として、純チタンについては、耐食性を活かした化学プラント用の構造材料、建材として開発が進められてきた。しかし、純チタン、チタン合金ともに、耐磨耗性は

優れていないため、一般機械製品等の摺動部への応用は進んでおらず、種々の性能改善の努力が試みられている。

その中の一つの方法として、プラズマ窒化により、金属表面に高硬度の $\delta$ -TiNを形成させて耐磨耗性の強化を図る試みが行われている。チタンの窒化物である $\delta$ -TiNは、ヴィッカース硬度が約2000mHVと非常に硬く、耐磨耗性に優れている。チタンのプラズマ窒化の研究においても、鋼と同様グロー放電によるものが最も多く、K. -T. RIE等の純チタンとTi-6Al-4V合金に関する窒化や[9]、T. Bacci等の純チタン及び各種チタン合金の窒化に関する研究[10]が報告されている。また、H. Kuwahara等のTi-V合金のプラズマ窒化とガス窒化に関する研究も報告されている[18]。

### 1-1-2 プラズマ窒化の特徴

プラズマ窒化とガス窒化との違いの一つとして、活性種の生成過程が挙げられる。そのことを簡単に説明するために、電子状態の単純な水素分子のポテンシャルエネルギーをFig. 1-1に示す[19]。このグラフにおいて、横軸は2個の水素原子核間の距離を、縦軸はそれぞれの順位におけるポテンシャルエネルギーを示している。

まず、ガス窒化のような熱平衡反応の場合について説明すると、分子は熱的な解離、即ち熱解離によって分解する。例えば、Fig. 1-1に示されている水素分子の場合、分子間の衝突等によってエネルギーを得た基底状態 $X(^1\Sigma_g^-)$ の水素原子のポテンシャルエネルギーは、核間距離を増大させながら、すべての振動順位 $v$ を無限大に至るまで経過して上昇する。そして、図中において、Dで表わされている解離エネルギー4. 5eVを超えた時点において水素分子は解離する。

それに対し、プラズマ中における分子の解離は、電子衝突によって引き起こされる。電子衝突による解離は、熱解離とは異なった経路に沿って生じる過程で、いったん電子的励起状態を経てから解離する。Fig. 1-1において、基底状態 $X(^1\Sigma_g^-)$ で且つ、2本の斜線で囲まれた範囲内で振動している水素分子に対して電子が衝突した場合、フランク-コンドン則により核間距離が保たれたまま高いエネ

ルギー準位に励起される。例えば、 $b(^3\Sigma_u)$  状態に励起された場合、2本の線で囲まれた斜線部分の範囲内で再び振動することになるが、各水素原子のスピンベクトルは平行であって安定には存在し得ないため、ポテンシャルエネルギーが8.8eVの点D'において解離する。基底状態の水素分子間の結合エネルギーは4.5eVであるから、電子衝突によって解離した水素原子は、それぞれ $0.5 \times (8.8 - 4.5) = 2.15\text{eV}$ のエネルギーを持ち去ることになる。また、 $B(^1\Sigma_u)$  や  $C(^1\Pi_u)$  準位に励起されたような状態は、中性励起状態(ラジカル)と呼ばれ、有限時間その準位に滞在した後、遷移先とのエネルギー差に相当する電磁波を放出して、下位の準位に遷移する。

上記の説明より、通常的气体窒化とプラズマ窒化では分子解離の反応経路が異なるため、反応に伴って生成される活性種の種類や量も異なってくる事が理解できる。また、プラズマ窒化では、中性の原子または分子が電離した正イオンがプラズマ中に存在し、特にグロー放電プラズマの場合、電界で加速された正イオンにより生ずるスパッタリング反応が、窒化反応に関与していることが明らかにされている[15]。

このように、プラズマ中にはラジカルや電界で加速されたイオンが存在することが、ガス窒化と比較して反応性が高く、形成される窒化層組織形態の異なる要因となっていると考えられる[15]。しかし、反応機構はガス窒化よりも複雑となるために解明は困難であり、現在でもなお十分に明らかにされているとは言い難い。

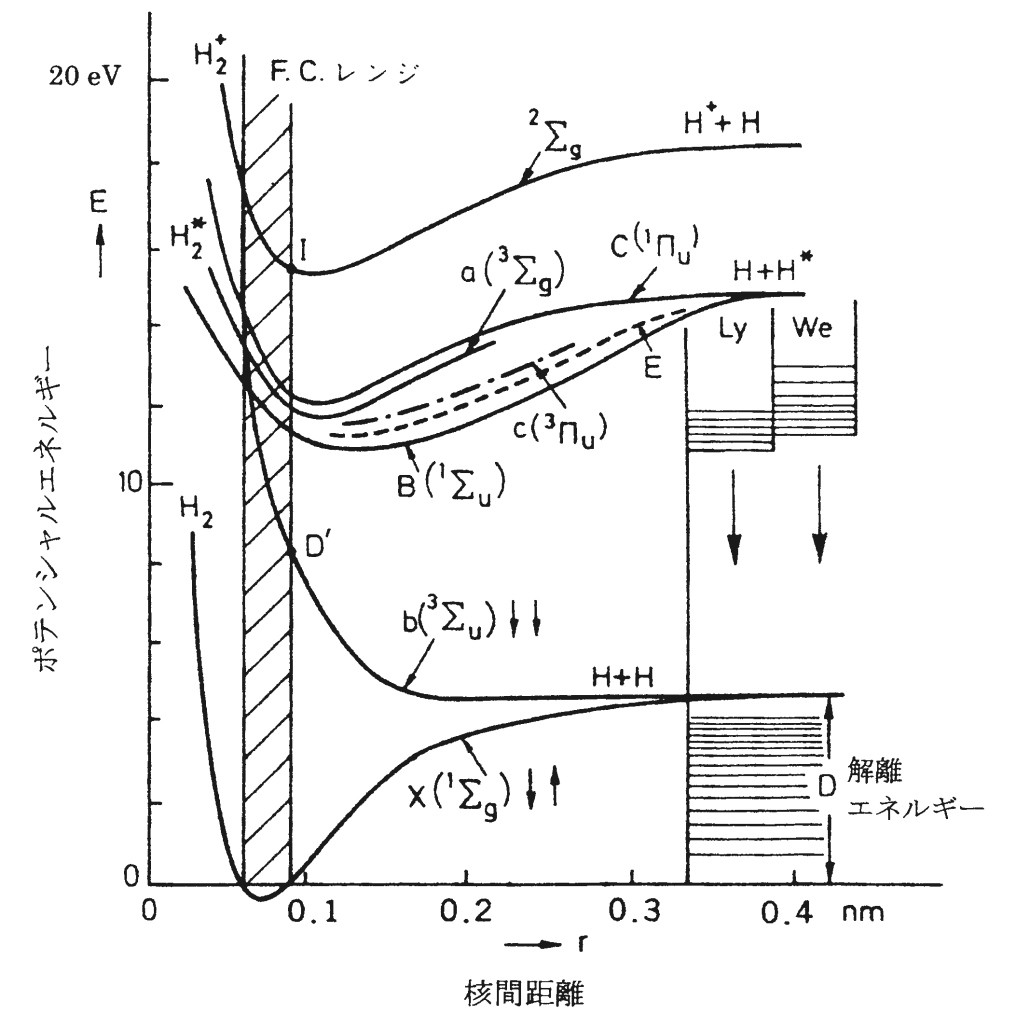


Fig.1-1 Potential energy for excited and ionized state of hydrogen molecule [19]



## 従来の研究とその問題点

### (1) プラズマ中の活性種の挙動に関する研究

プラズマ窒化の反応過程、中でも水素が窒化反応に及ぼす影響について調べた研究は、1971年のHudisのグロー放電プラズマによる鉄鋼の窒化に関する研究が端緒となっている[5]。Hudisの報告では、質量分析法によって、窒素-水素混合ガス比を変化させたプラズマ中で生成されるイオン活性種を検出し、窒化層成長との関連について調べている。その結果、水素添加により $\text{NH}^+$ や、 $\text{NH}_2^+$ 、 $\text{NH}_3^+$ 等の $\text{NH}_x^+$ ( $x=1, 2, \dots$ )で表わされる窒化水素分子の「イオン」が生成され、電界中で加速されて試料に到達することが、反応性向上の要因であると主張している。水素による反応の促進効果を、プラズマ中に生成される活性種の変化に求めているという点で、その後の研究に影響を与えた先駆的な研究であると言える。ただ、活性種の検出に質量分析器を使用していることから、励起寿命が短い活性種の場合、検出器で測定されるまでの時間に変化する可能性がある。また、その寄与が重要であると結論づけられている窒化水素分子イオンが、具体的に試料表面、もしくは内部で如何なる反応を経て窒化が進行するかについては、十分な議論が可能な判断材料が揃っていない。

これに対してTibbettsは、窒化に最も寄与しているのは、「イオン」ではなく電荷的に中性の窒素「原子」種であると主張している[6]。実験は、85vol. % $\text{N}_2$ -15vol. % $\text{H}_2$ の一定ガス比の条件のグロー放電による窒化を行ったもので、用いた装置は陽極を+300V、試料の電位を+200Vとし、陽極と試料の間に接地されたグリッドを挿入して放電することが可能になっている。即ち、グリッドを挿入した場合は、200eV以上の運動エネルギーを持ったイオンのみ、試料に到達可能である。その結果、実験条件の範囲内では、グリッドの挿入に関わらず、ほとんど窒化の進行に影響がないことが判明し、バイアス印加に関わらず試料に到達できる中性の活性種が、主に窒化に寄与していることが明瞭に示されている。また、水素の効果は、表面酸化膜を除去するのみであると主張しているが、Tibbettsの実験では一定の窒素-水素ガス混合比のもとでしか窒化を行っていないため、論拠に欠ける。

その後、プラズマ中の活性種を発光分光法によって検出し、窒化に及ぼす影響について調べた研究が、B. Kulakowska-Pawlak等によって報告されている[4]。彼らの研究は、 $\text{N}_2+\text{H}_2$ 混合ガスのグロー放電プラズマを用いて鋼とチタンの窒化について調べたもので、グロー放電の陽光柱における活性種を検出し、その空間分布を把握することにより、窒化に有用な活性種の役割について検討している。その結果、鋼とチタンの窒化には、共に $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2^+$ 、 $\text{NH}$ 等が観測され、陽光柱中心部で最も強度が強く、陰極面近傍では降下していることが明らかにされた。そして、窒化に最も寄与している活性種は $\text{N}_2$ と $\text{N}_2^+$ であり、 $\text{NH}$ は陰極面に到達する前に分解するので、本質的に重要ではないとしている。ただ、この研究は分光学的なアプローチのみで材料に関する評価は全く行っておらず、活性種について得られた結果が窒化反応に直接影響を与えているかどうかは不明である。

### (2) 酸化皮膜の影響、窒化層形成に関する研究

活性種が窒化反応に及ぼす影響について調べた報告は多いが、材料学的な評価方法を中心にして窒化反応について調べた研究も行われている。

B. Xuらは、グロー放電による鉄鋼及び各種鉄系合金の窒化の実験において、純窒素ガスプラズマ窒化に先立って水素プラズマ照射を行い、試料表面の酸化皮膜を除去した場合と、しなかった場合の窒化層の硬度変化について比較を行っている[8]。その結果、純窒素ガスプラズマの放電電圧が高い時には僅差であるが、放電電圧が低いときには水素プラズマ照射の効果が現れ、酸化皮膜除去によって窒化の促進が認められたと報告している。ただし、それはステンレスの場合のみで、純鉄や鋼の場合には窒化反応の促進効果はほとんど認められなかった。従って、酸化皮膜除去は、水素添加による窒化反応促進効果における本質的な役割ではないと考えられる。

K. -T. Rie等は、グロー放電プラズマによる純Ti及びTi-6Al-4Vの窒化について得られた知見を報告している[9]。化合物層と拡散層の成長の時間変化について調べた結果、純TiとTi-6Al-4V合金共に、放物線則に則っていることが明らかにされた。この事実より、プラズマ窒化の際の窒化層中における窒素の拡散挙動は、拡散律速過程であることが示された。また、1173Kで原料ガス中に水素を添加し

て窒化を行った場合、窒化層中にチタン水素化物が形成されていることも、SEMと光学顕微鏡を用いた組織観察により見出されている。

### (3) 理論研究

理論的解析を中心とした研究として、J. Loureiro等の報告が挙げられる[7]。彼等の研究では、電子や活性種間の種々の反応、エネルギーの交換を仮定し、多くの計算式を駆使して解析を行っている。その結果によると、水素添加によってN<sub>2</sub>の解離率が非常に低下することが示されている。

### (4) 熱プラズマ窒化に関する研究

上記で紹介した以外の研究においても、DCグロー放電に代表される低温プラズマによるものがほとんどである。それに対して、低温プラズマとは放電形態が異なり、高温、高密度を特徴とする熱プラズマを窒化に利用した研究は非常に少なく、僅かに数例だけが報告されている。

A. Kobayashi等は、熱プラズマの一種であるプラズマジェット装置により、純窒素ガスを原料ガスとして用いて純チタンの窒化を行い、形成された窒化層をXRDや硬度測定等の材料学的な評価を行った結果について報告している[20]。この研究の主眼は、独自に開発したガストンネル型プラズマジェット装置による窒化チタン被膜の高速形成にあり、約10s程度の極短時間で試料表面に $\delta$ -TiNが形成されることがXRDで確認されている。

H. Tahara等の研究では、プラズマジェット法で純チタンの窒化を行い、発光分光法によるプラズマ診断と、初歩的な材料評価を行った結果について報告している[21]。研究主題であるプラズマ診断は、プラズマトーチ内部の状態把握のために、トーチ内部で発光分光分析を行って電子温度、活性種の振動、回転温度等について調べたもので、活性種の窒化反応への関与という観点からは検討されていない。

上記の研究成果から、従来の低温プラズマ窒化に較べて遥かに反応性が高いことが明らかになり、熱プラズマの窒化プロセスに対する有用性が示された。ただ、これらの研究は、熱プラズマを窒化プロセスに応用したという点では先駆的であ

るが、形成されたチタン窒化層の詳細な組織、構造的特徴、窒化反応過程に関する詳細な検討は行われていない。また、低温プラズマ窒化プロセスにおいて、これまで研究対象とされてきた水素ガス添加による窒化反応の促進効果に関しても、調べられていない。

## § 1-2 本研究の目的

プラズマ窒化に関する従来の研究の流れを列記してきた中で、幾つかの問題点が挙げられる。それは、第1章の冒頭でも述べたように、プラズマ窒化の過程は、プラズマと金属中、及びその界面反応が複雑に絡んでいるにも関わらず、従来の報告の多くは窒化反応全体の中の一部のみを対象としていることである。プラズマ放電の状態は電極間距離やその形状により変化するなど装置依存性が高いため、プラズマ中の活性種と窒化層形成に関して別個の研究で得られた知見から、プラズマ窒化反応全体について考察するのは限界があり、出来る限り同じ実験装置を用いた、同一条件下での系統的な研究が望まれる。

また、従来のプラズマ窒化の研究は、ほとんどがDCグロー放電を代表とする低温プラズマによって行われており、プラズマ窒化の反応過程に関して得られている知見も低温プラズマにおけるものである。それに対して、熱プラズマによる窒化研究は非常に乏しく、反応性の高い有望なプロセスであることは示されているが、詳細な組織、構造的特徴や窒化反応機構についてはほとんど明らかにされていない。熱プラズマは、低温プラズマとは生成される活性種の種類や、密度、温度等も異なるため、形成される窒化層の組織形態、形成機構も異なると予想されるので、プロセスの発展、向上のためにはより詳細な知見が必要である。

以上の観点より、本研究では、熱プラズマの一種であるプラズマジェット法による純チタンの窒化を通じて、プラズマ窒化の反応過程に関する研究を展開した。具体的には、熱プラズマ法によって形成されたチタン窒化層の組織、結晶学的特徴と、その形成過程に関する検討を行った。また、実用的な見地から、Ti-6Al-4V等のチタン合金の窒化に関する研究が多く行われているが、本研究では窒化機構

がより単純であると思われる純チタンを対象として窒化反応過程について考察を行った。

また、従来の低温プラズマ窒化において研究対象とされてきた、水素ガス添加による窒化反応促進効果については、これまでの研究の問題点を踏まえて、発光分光法によるプラズマ診断と各種分析による試料評価を行った総合的な結果より、熱プラズマ窒化における反応過程について考察を行った。その中で、本研究では特に、従来の研究で欠けている試料中に固溶した水素の挙動、窒化反応における役割についても、SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)、ERD(Elastic Recoil Detection)により検討を行った。

### § 1-3 本論文の構成

本論文の構成は以下のようになっている。

第1章では、本研究の背景であるプラズマ窒化の反応過程に関する従来の研究と問題点、それを踏まえた本論文の研究目的についての説明を行った。

第2章では、試料作成法として、窒化に用いた純チタン試料とプラズマジェット材料合成装置に関する解説を行う。また、試料の評価方法として、各種材料評価手法と、発光分光法によるin-situプラズマ診断に関する解説を行う。

第3章の1節では、プラズマジェット法によって、高温域で形成された純チタン窒化層について、組織的特徴と、それに対する結晶構造、硬度との対応関係に関して調べた結果を報告する。

第3章の2節では、形成されたチタン窒化層の組成分析を行った結果について報告する。軽元素である水素と窒素の分析は困難であり、特にチタン中では種々の問題があるので、EPMAとSIMS、ERDを用いて独自分析方法を開発した。

第3章の3節では、チタン窒化層の形成過程と、それに伴うボイドの生成要因について、結晶構造と組織観察、組成分析手法により調べた結果について報告する。本研究で見出されたボイドは特定の結晶方位面に囲まれており、従来のチタン窒化層に関する研究では報告されていない。

第3章の4節では、水素による窒化反応の促進効果に関し、試料中に固溶した水

素、プラズマ中の活性種の関与について調べた結果について報告する。プラズマ中の活性種については発光分光測定を行い、形成された窒化層の組織、組成等に関して得られた知見との対応関係について調べた。

第4章では第3章で得られた知見を統括し、プラズマ窒化の反応機構、中でも特に、高温域におけるチタン窒化層の形成過程と、水素ガス添加による窒化反応の促進効果に関する考察を行う。

最後に、第5章では、本論文において得られた結果について、簡潔に列挙する。

## 参考文献

- [1] 日本材料科学会編, 表面処理と材料, (1996), 裳華房, 東京
- [2] T. Spalvins, Frictional and structural characterization of ion-nitrided low and high chromium steels, J. Vac. Sci. Technol. A, 3(1985)2329-2333
- [3] B. Tesi, T. Bacci, and G. Poli, Analysis of surface structures and of size and shape variations in ionitrided precipitation hardening stainless steel sammples, Vacuum, 35(1985)2329-2333
- [4] B. Kulakowska-Pawlak and W. Zyrnicki, Spectroscopic investigation into plasma used for nitriding process of steel and titanium, Thin Solid Films, 230(1993)115-120
- [5] Hudis M., Study of ion-nitriding, J. Appl. Phys. , 44(1972)1489-1496.
- [6] Tibbets G.G., Role of nitrogen atoms in “ion-nitriding”, J. Appl. Phys., 45(1974)5072-5073.
- [7] J. Loureiro and A. Ricard, Electron and vibrational kinetics in an N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> glow discharge with application to surface processes, J. Phys. D: Appl. Phys., 26(1993)163-176
- [8] Xu Bingzhong and Zhang Yingzhi, Collision dissociation model in ion nitriding, Surf. Eng., 3(1987)226-232
- [9] K.T.RIE and Th.Lampe:J.Materials Sci and Engineering, 69(1985) 473-481
- [10] T. Bacci, G. Pradelli, B. Tesi, C. Gianoglio, and C. Badini, Surface engineering and chemical characterization in ion-nitrided titanium and titanium alloys, J. Mater. Sci., 25(1990)4309-4314
- [11] W. Lengauer, J. Bauer, A. Guillou, D. Ansel, J.-P. Bars, M. Bohn, E. Etchessahar, J. Debuigne, and P. Ettmayer, WDS-EPMA nitrogen profile determination in TiN/Ti diffusion couples using homotypic standard materials, Mikrochimica Acta, 107(1992)303-310
- [12] R. Bastasz, Determination of hydrogen concentration profiles in titanium using SIMS, J. Vac. Sci, Technol. A, 3(1985)1363-1366

- [13] A. Fry, Stahl und Eisen, 43(1923),1271.
- [14] B. Berghaus, Ger. Pat. #668639 (1932/1938)
- [15] 桑原秀行, 京都大学学位論文, (1992)
- [16] O. Matusmoto, M. Konuma, and Y. Kanzaki, Nitriding of titanium in a r.f. discharge II : Effect of the addition of hydrogen to nitrogen on nitriding, J. Less-Common Met., 84(1982)157-163.
- [17] J. Bougdira, G. Henrion, and M. Fabry, Effects of hydrogen on iron nitriding in a pulsed plasma, J. Phys. D: Appl. Phys., 24(1991)1076-1080.
- [18] H.Kuwahara and S.Kikuchi, Proc. BEAMS, (1990)169
- [19] A. Von Engel (山本賢三監訳), プラズマ工学の基礎, オーム社, (1985)25
- [20] A.Kobayashi, Surface Nitridation of Titanium Metal by Means of a Gas Tunnel Type Plasma Jet, J. Mater. Eng. And Performance, 5(1996)373-380
- [21] 田原弘一, 吉川孝雄, 低圧環境下における超音速プラズマジェットのプロプラズマ状態とそのチタン窒化への応用, 日本金属学会誌, 63(1999)34-40

## 第2章 実験方法

§ 2-1 試料作成方法

2-1-1 Ti-N系平衡状態図と窒化用純チタン試料作製

Fig. 2-1に、Ti-N系の平衡状態図を示す[1]。常温相の $\alpha$ -Tiは六方細密充填(hcp)構造であり、1155Kで同素変態が起こって体心立方(bcc)構造の $\beta$ -Tiに変化する。チタンにとって窒素は $\alpha$ 安定化元素で、高温相である $\beta$ 相からも、窒素の固溶限を超えると再び $\alpha$ 相が析出する。単位格子あたり、 $\alpha$ 相は4個の四面体空隙と2個の八面体空隙、 $\beta$ 相は12個の四面体空隙と6個の八面体空隙を持ち、窒素原子は各々の相の八面体空隙に収容される。Ti-N系における主要な化合物としては、岩塩型構造の $\delta$ -TiNと逆ルチル型構造の $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nが挙げられる。 $\delta$ -TiNは非常に組成幅が広い不定比化合物で、窒素欠損側の $\delta$ 相は窒素副格子上に空格子点があり、窒素過剰側の $\delta$ 相ではチタン副格子上に空格子点が導入されることが報告されている[2]。Fig. 2-2(a)～(d)に、上記の各相の結晶構造模型図と、空間群及び格子定数を示す[3-6]。

窒化に供する試料は、JIS 1 種のスポンジチタンを電子ビーム溶解して凝固させた純チタンインゴットから、約30×30×5mm<sup>3</sup>の板状に切り出したものを使用した。切り出し後、耐水研磨紙で#2000まで研磨した後に、0.05  $\mu$ mのアルミナペー  
ストでバフ研磨してから、エタノール中で超音波洗浄を行った。

インゴットから切り出した試料片の不純物濃度の分析には、酸素と窒素については不活性ガス溶融赤外分光分析装置（堀場製作所製：EMGA-650）を、水素については不活性ガス溶融ガスクロマトグラフ分析装置(堀場製作所製：EMGA-621)を用いた。測定結果を、Table 2-1に示す。酸素濃度が若干高いが、5Nの高純度チタンを用いて行った実験結果と比べて差異は認められなかったもので、本研究での使用に際して問題はないと考えられる。

Table 2-1 Chemical composition of pure Ti specimen (wt.ppm)

Oxygen	Nitrogen	Hydrogen
3220	44	2.7

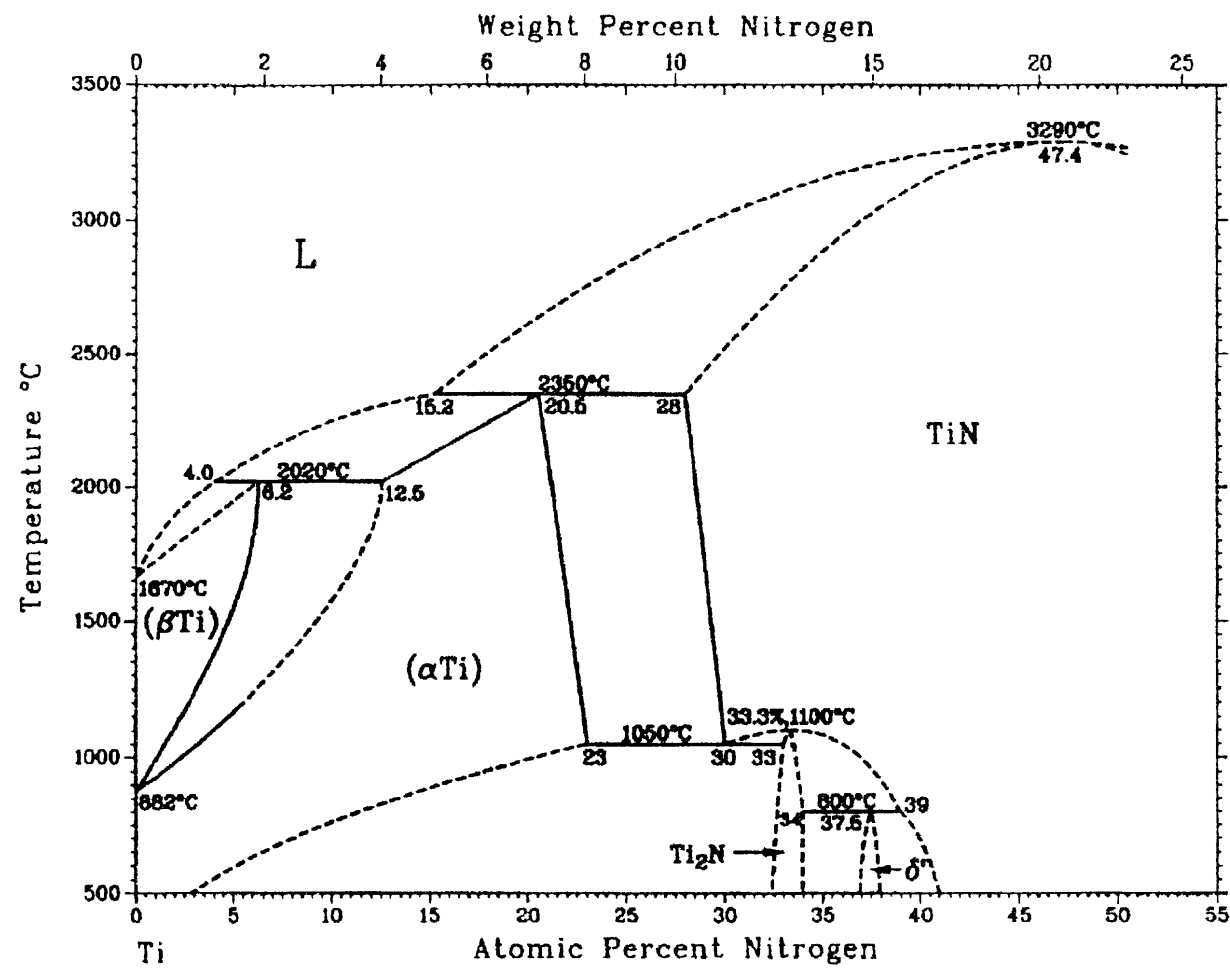


Fig.2-1 Ti-N phase equilibrium diagram

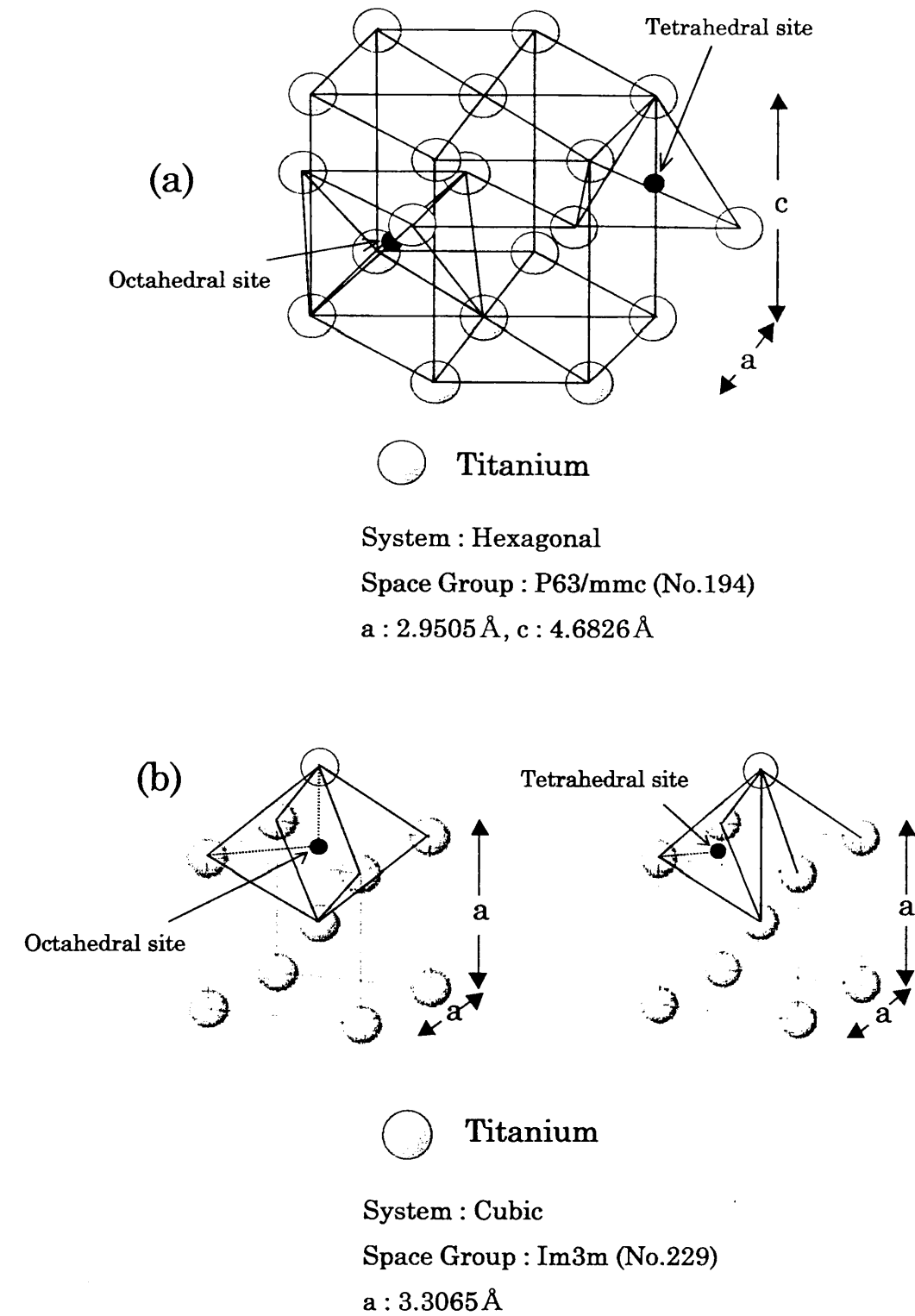
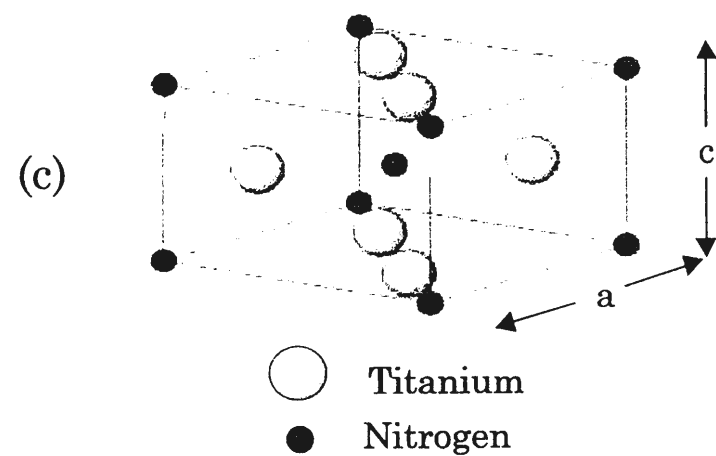
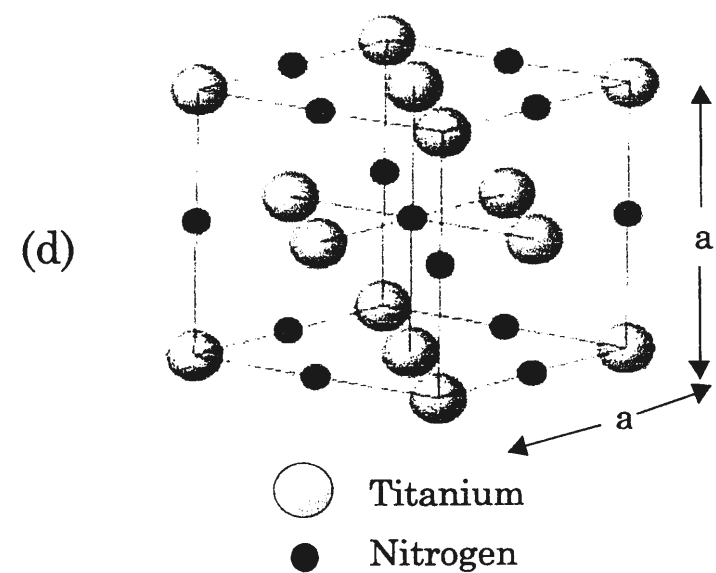


Fig.2-2 Crystal Structure of (a)  $\alpha$ -Ti and (b)  $\beta$ -Ti



System : Tetragonal  
Space Group : P42/mnm (No.136)  
a : 4.9452, c : 3.0342 Å



System : Cubic  
Space Group : Fm3m (No.225)  
a : 4.24173 Å

Fig.2-2 Crystal Structure of (c)ε-Ti<sub>2</sub>N and (d)δ-TiN

## 2-1-2 プラズマジェット材料合成装置

プラズマ窒化に用いられるプラズマとして、工業的には一般に DC グロー放電が利用され[7、8]、研究室レベルでは、RF 放電[9]や DC パルス[10]放電等を用いた研究も報告されている。これらのほとんどが低温プラズマによって実施されているのに対して、熱プラズマが窒化プロセスに応用された例は非常に乏しい。しかし、その僅かな研究成果から反応性の高さが示されており、窒化プロセスへの適用は有望であると考えられる。本研究で利用したプラズマジェットも熱プラズマの一種であり、元来は溶射用プラズマガンとして、1957 年に Union Carbide 社、1960 年に Plasmadyne 社によって各々製品化されたものである[11]。

そのプラズマジェットを利用した窒化反応装置の模式図を、Fig. 2-3に示す。本体チャンバーは水冷式のステンレス製で、ロータリーポンプ(島津製作所製：GDH-1300)及び、メカニカルブースターポンプ(島津製作所製：MB-30)によって真空排気される。原料ガス流量は、マスフローコントローラー(小島製作所製：MODEL-3720、3615、3610)で調節し、ガス混合器において混合した後トーチに導入される。

プラズマジェットトーチ(Miller Thermal Inc. 製：Model SG/100 Plasma Spray Gun)の断面模式図をFig. 2-4に示す。原料ガスはトーチ上部から導入し、陰極－陽極間で放電した後、プラズマジェットとなって基板に吹き付けられる。陰極はトリア入りタングステン、陽極は純銅から構成されており、冷却水循環装置(ダイヘン社製、PU-201)によって各々強制急冷されている。放電用電源には、溶接用のインバーター制御定電流電源(ダイヘン製：D8000)を用いた。

試料を固定する純銅製の水冷試料ホルダーの模式図をFig. 2-5に示す。試料は締め付けて固定し、ホルダーを通じて接地されている。トーチ－基板間距離は、基板ホルダーの高さを変えることにより調節した。試料温度の測定は、裏側直下にφ1.2～2.0mm、深さ0.1～4mmの穴を開け、φ0.5mmのPt-13%Rh/Pt熱電対をスポット溶接して行った。試料内には温度勾配が存在するので、表面から深さ1mmの位置における温度を試料温度とした。窒化時の試料温度測定には、熱電対による測定値で校正した放射温度計(ミノルタ製：TR-630A)を用いた。



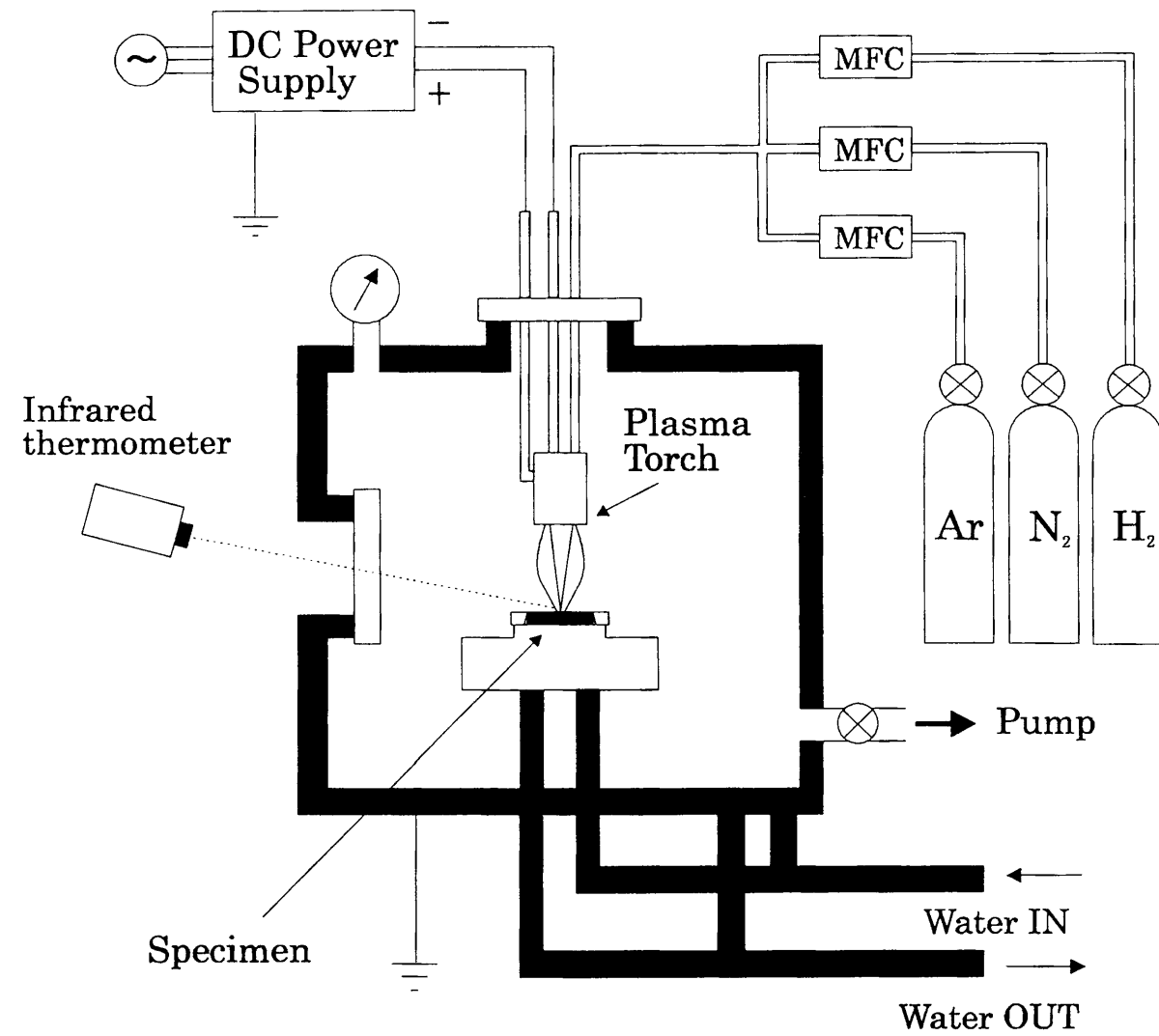


Fig. 2-3 Schematic drawing of nitriding apparatus

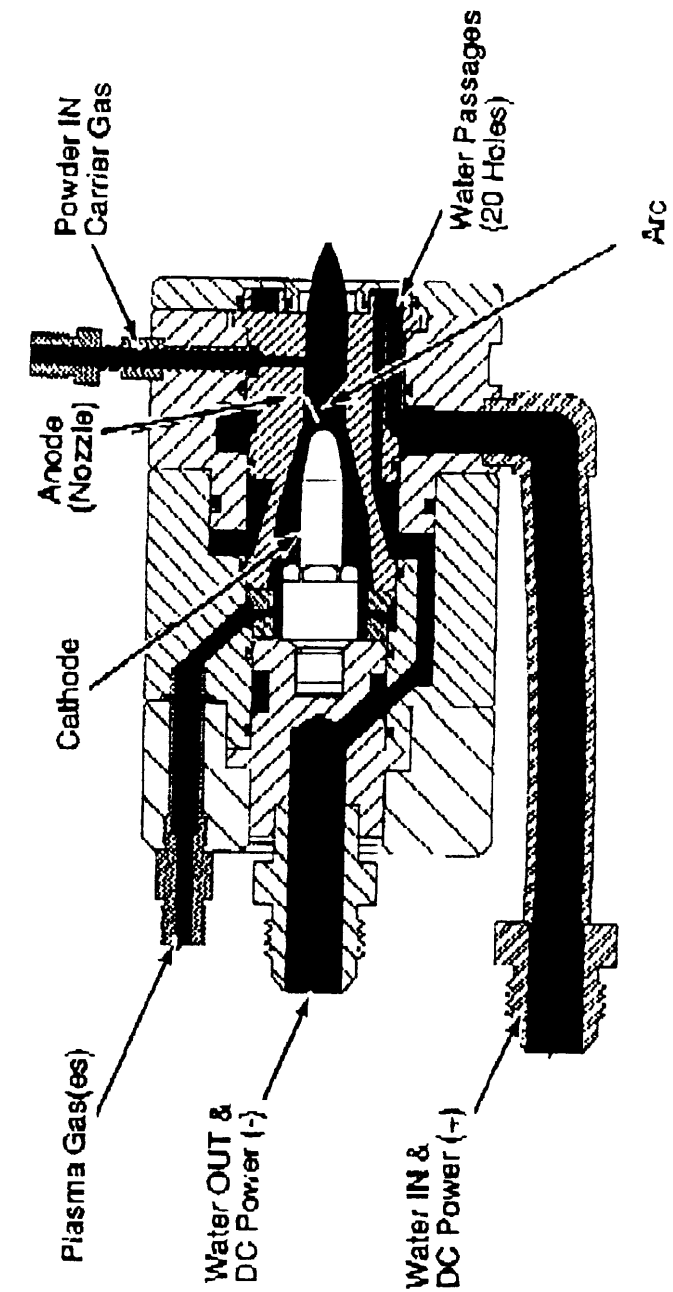


Fig.2-4 Schematic cross section of DC arc plasma jet torch

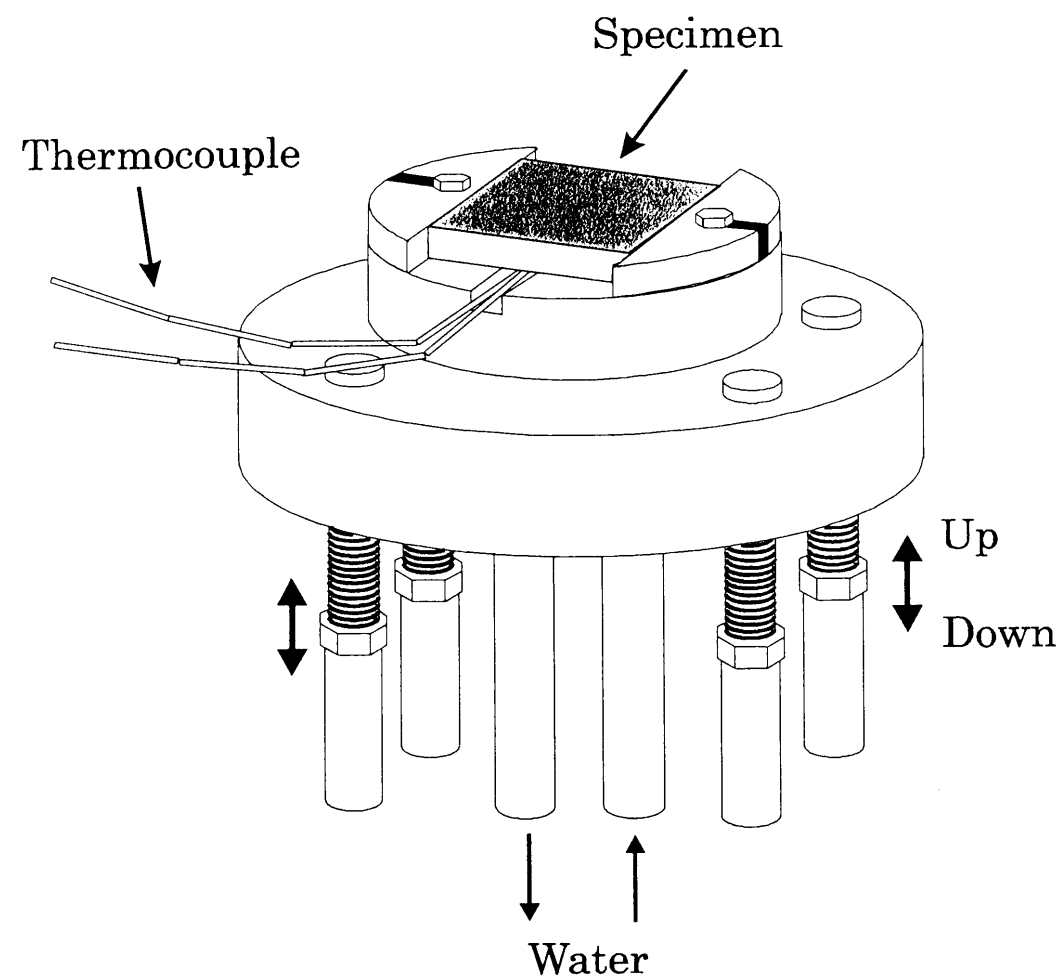


Fig. 2-5 Schematic drawing of water cooled specimen holder

### 2-1-3 窒化条件

原料ガスである窒素-水素混合ガスの総流量と、放電の安定、電極材料の損耗抑制のために導入しているアルゴンガスの流量は、それぞれ10と20 L/minに固定した。水素添加の効果について調べるため、窒素ガスと水素ガスの混合比に関してはマスフローコントローラーで変化させて窒化を行った。窒化中のチャンバー内作動圧は13.3kPaで、放電電力は約6kWであった。試料温度は、試料ホルダーとプラズマトーチとの距離を変化させて調節した。窒化時の試料温度は1673K、窒化時間は0.02～32.4ksとした。原料ガスには高純度アルゴン(純度99.99%)、高純度水素(純度99.99%)、高純度窒素(純度99.999%)を用いた。

### 2-1-4 窒化手順

まず、2-1-1で述べた処理を施した純チタン試料をホルダーに固定し、ロータリーポンプとメカニカルブースターポンプを用いて約1.33Paまでチャンバー内を排気した。排気完了後、装置に冷却水を流し、アルゴン、窒素、水素ガスを各々混合してから、トーチを通じてチャンバー内に導入した。内圧が13.3kPaで放電を開始し、所定の時間窒化を行った。所定の時間に到達すると放電を終了し、チャンバー内を排気する。試料温度は、放電開始後、数十秒で所定の温度に到達し、また、水冷ホルダーに固定されているため、放電終了と共に急冷される。排気が完了し、チャンバーが十分に冷却すれば試料を取り出し、所定の処理を施してから各種評価に供した。

窒化中のチャンバー内圧、試料温度、ガス流量、放電電力は、プログラマブルスキャナー(横河電機製: MODEL7501)によって取り込み、デジタルマルチメーター(横河電機製: MODEL7563)で測定した後D-A変換し、コンピューターのメモリに収納した。後述の発光分光測定も、その間に行う。

## § 2-2 試料の評価方法

### 2-2-1 組織観察

窒化後の試料を、プラズマジェット直下部においてマイクロカッターで切断し、断面部を耐水研磨紙で#2000まで研磨した後、 $1\mu\text{m}$ のアルミナペーストでバフ研磨した。その後、フッ硝酸 ( $\text{HF } 3\text{ml}+\text{HNO}_3\text{ } 25\text{ml}+\text{H}_2\text{O } 72\text{ml}$ ) を用いて数秒間室温で腐食した後、光学顕微鏡 (ユニオン光学製: UNIMET MR1-24) により断面組織観察を行った。また、脆いために研磨が困難な化合物層の観察のために、破断面を作製してSEM(Scanning Electron Micrograph) (JEOL: JSM-890)、(HITACHI: S-2700) による破面形態の直接観察を行った。

### 2-2-2 EPMA

試料中の窒素濃度は、(HITACHI: X-650) を用いて、WDX(Wave Dispersive X-ray Spectroscopy) 法によって定量分析を行った。EPMAによるチタン中の窒素分析では、 $\text{Ti } L\text{I}$  ( $31.36\text{\AA}$ ) 線と  $\text{N } K\alpha$  ( $31.60\text{\AA}$ ) 線が重なることが知られ[12, 13]、分析が困難となっている。本研究では、窒化に用いた純チタンと窒素濃度既知の $\delta\text{-TiN}$ を標準試料に用い、重なり合ったピークをデコンボリューションすることによって、窒素濃度の定量化を行った。具体的な測定原理は、純チタンの $L\alpha$ 線と $L\text{I}$ 線のピーク面積比は窒素濃度に関わらず変化しないことを前提としている。

被測定試料は、断面部を耐水研磨紙で#2000まで研磨し、 $1\mu\text{m}$ のアルミナペーストでバフ研磨した後、エタノール中で超音波洗浄した。測定は、加速電圧15kV、試料電流 $0.1\mu\text{A}$ の条件で行った。WDX用の結晶として、STE(ステアリン酸鉛累積膜)を用いた。

### 2-2-3 粉末XRDと微小部XRD

窒化層の同定には粉末X線回折装置 (JEOL: JDX-8030W) を用い、入射X線 $\text{Cu-K}\alpha$ 、管電圧40kV、管電流40mA、ステップ角度 $0.02^\circ$ 、計数時間1.00secの条件で、回折角 $30\sim 80$ 度の範囲を測定した。試料は、バルク状のまま観測を行ない、生成相の同定にはJCPDSカードを利用した。また、微小部X線回折装置 (理学電気製:

MDG-2000) を用い、局所領域における結晶構造の同定を行った。測定は、 $50\mu\text{m}$   $\phi$ の全反射コリメーターを用い、試料ホルダーを3軸揺動、場合によっては2軸揺動させ、50kV-280mAの出力の $\text{Cu-K}\alpha$ 線によって行った。

### 2-2-4 硬度測定

試料断面のマイクロヴィッカース硬度測定には、島津製作所製のHMV-2000を使用し、荷重50gf、荷重負荷時間15secの条件で測定を行った。圧子は測定点同士が影響を受けないように0.5mm間隔開けて千鳥測定を行った。また、測定場所による硬度値のばらつきを考慮して、5列ずつ硬度測定を行ない、最大値と最小値の2つを削除して残りの3列の平均値を、測定硬度値とした。

### 2-2-5 SIMS

試料中の水素分布に関しては、SIMS (HITACHI、Ltd.: IMA-3000) を用いて調べた。一次イオンとして、加速電圧17.5kVの $\text{Cs}^+$  イオンビームを照射し、二次イオンとして負イオンを観測した。本研究では、深さ方向分析として、Fig. 2-6に示した2種類の方法で測定を行なった。Fig. 2-6(a)の方法は、SIMSによるデプスプロファイル測定で通常用いられる方法で、表面からある程度広い領域をイオンビームで走査しながらスパッタし、二次イオンを観測した。ラスター領域と測定領域の面積はそれぞれ $200\times 200\mu\text{m}^2$ と $63\times 63\mu\text{m}^2$ で、一次イオンの電流量は200nAであった。Fig. 2-6(b)の方法では、試料断面から電流量20nA、 $\phi 30\mu\text{m}$ のイオンビームを一点ずつ照射して測定を行なった。この時、表面の影響が無視できるまでスパッタした深さの観測値を、グラフにプロットした。

Fig. 2-6(a)の方法では、測定可能な深さは、表面からせいぜい数十 $\mu\text{m}$ までであるが、(b)の方法であれば測定深さに関する制限はない。ただし、深さ方向分解能については、(a)の方が(b)の方法よりも格段に優れている。測定は超高真空条件下で行われ、観測前に $10^{-8}\text{Pa}$ まで真空に引き、測定中の作動圧も $10^{-7}\text{Pa}$ に保った。一次イオンの照射によって形成されたクレーター深さは、DEKTAK触針式表面粗さ計を用いて行なった。

## 2-2-6 ERD

Fig. 2-7に、ERD法の測定系の幾何学的配置図を示す。ERD法による測定可能深さは $1\mu\text{m}$ 程度であるので[14]、測定する深さまで機械研削を施してから測定した。測定は、ヴァン・デ・グラーフ型加速器(京都大学工学部原子核工学科放射実験室)を利用し、加速電圧 $2\text{MeV}$ のヘリウムイオンを試料に対して $22.5^\circ$ の角度で照射した。ヘリウムイオンによって反跳され試料外に放出された水素原子を、 $7.5^\circ$ の反跳角度において半導体検出器によって測定した。半導体検出器には、水素原子と共に反跳されて出るヘリウム原子を阻止するためにマイラー膜( $6\mu\text{m}$ )を使用した。他の実験条件は、照射ビーム電流 $50\sim 70\text{nA}$ 、補足電荷 $20\mu\text{C}$ 、検出器の立体角 $0.297\text{str}$ 、チャンバー内作動圧力 $10^{-3}\text{Pa}$ とした。文献値によると、約 $10^{-4}\text{Pa}$ の真空中における純チタン中の固溶水素の離脱は $563\text{K}$ で始まると報告されているので[15]、本実験条件では、窒化中に吸収された水素が真空中で失われることはない。ビーム強度較正のため、RBS測定も同時に行った。観測データは、フリーウェアソフトであるAlegria1.2 [16]を用いて、深さ方向に対する水素濃度変化のデータに変換した。 $\alpha\text{-Ti}$ の窒素固溶体中におけるヘリウムと水素の阻止能は、SRIM [17]を用いて計算を行なった。

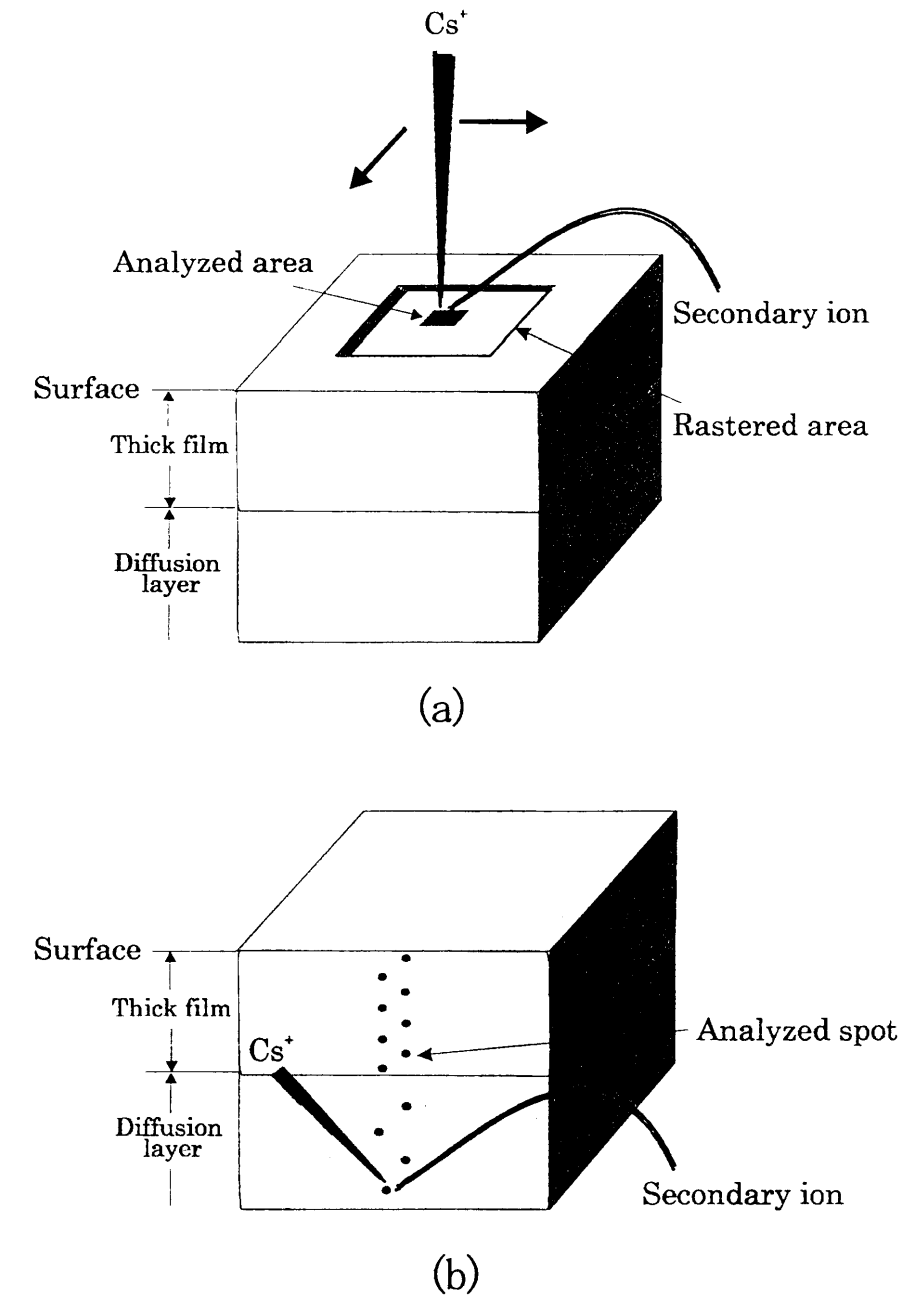


Fig.2-6 Schematic drawings representing two different ways of SIMS measurements; (a) on the surface and (b) on the cross section

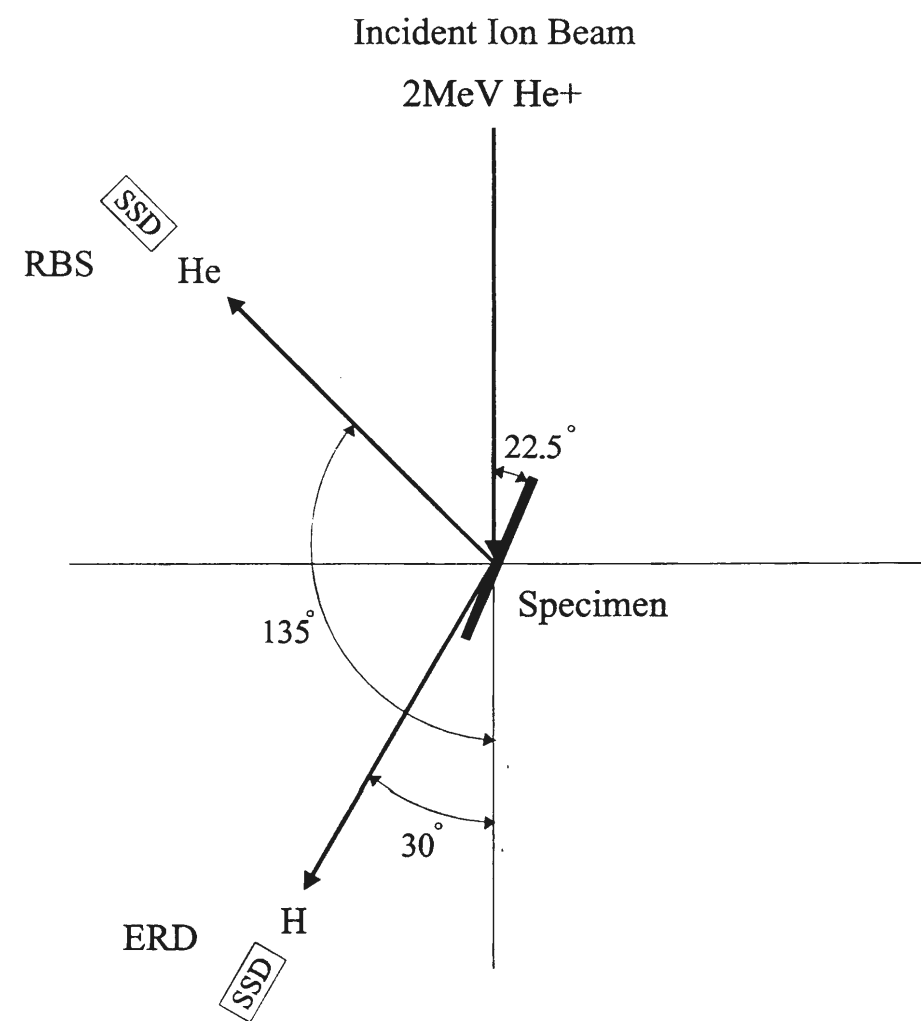


Fig.2-7 Schematic configuration of an ERD experiment

## 2-2-7 発光分光法

窒化の際のプラズマのin-situ発光分光測定には、多波長同時測定が可能な簡易型マルチチャンネル測定システム（浜松ホトニクス製、PMA-11）を使用し、300～800nmの可視領域における発光スペクトルを調べた。Table. 2-2に、PMA-11の仕様を示す。分光測定は、スキャンタイム0.2sec、積算回数は120回の条件で、放電が安定してから行なった。

光学系は、Fig. 2-8のように配置され、プラズマ中の活性種からの光は、チャンバー側面に設けられた石英窓を通じて観測した。集光用の光ファイバーは、上下方向に約0.12mm、左右に約0.24mmずつ移動可能な二次元駆動装置に取り付けられており、パソコンで制御することにより、プラズマジェットの任意の位置における分光計測が可能となっている。光ファイバー先端の採光部には、Fig. 2-9に示すように取り扱いが容易な光学系であるピンホール（φ0.7mm）を用い、外来光の除去のため二重にした。光軸は、He-Neレーザーを用いて試料に対して平行、プラズマジェットの鉛直方向に対して垂直になるように調整した。活性種の種類や量はプラズマジェットの測定箇所によって異なるが、本研究では、形成された窒化層との対応関係について調べるため、試料表面直上の位置において存在する活性種の観測を行った。

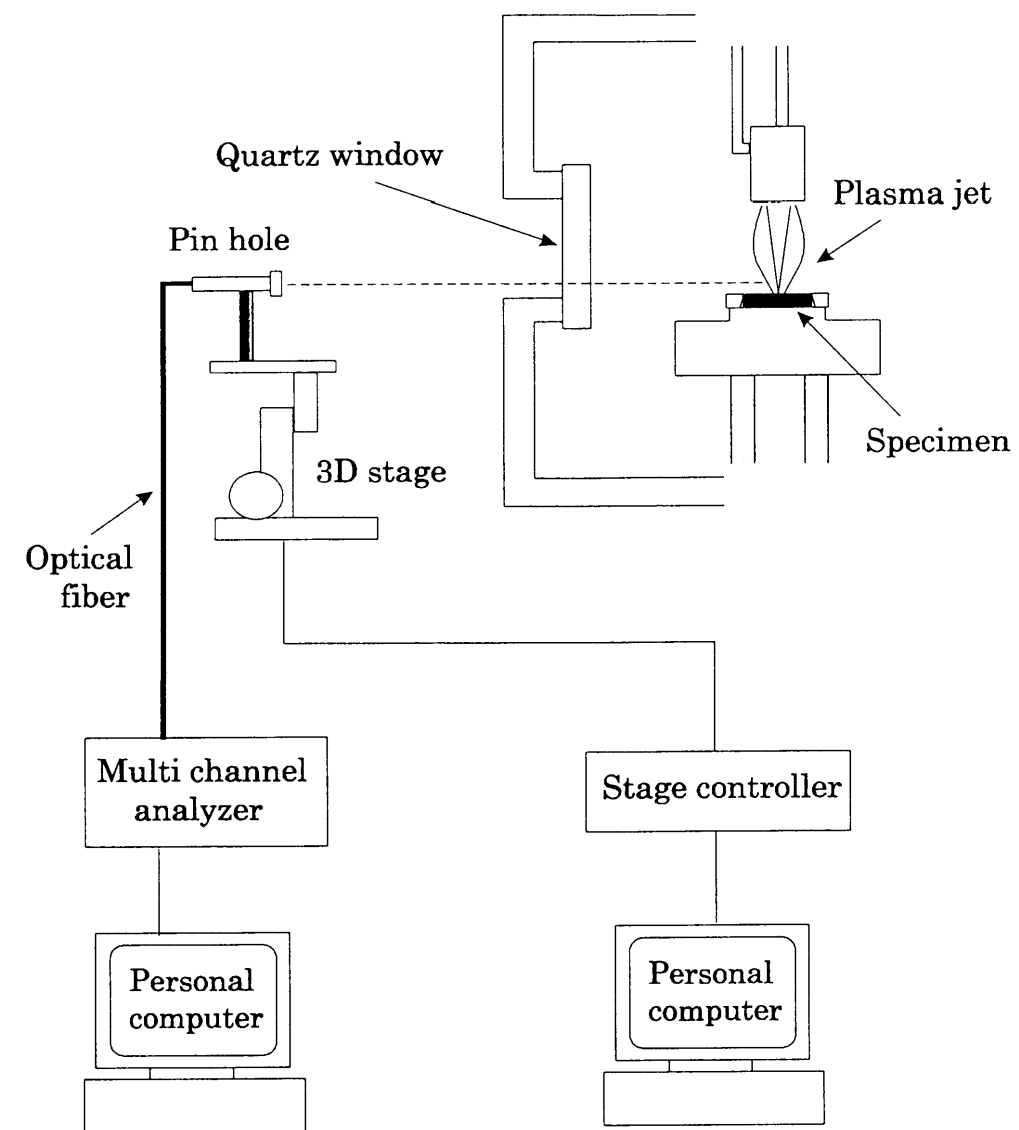


Fig.2-8 Schematic configuration of optical measurement

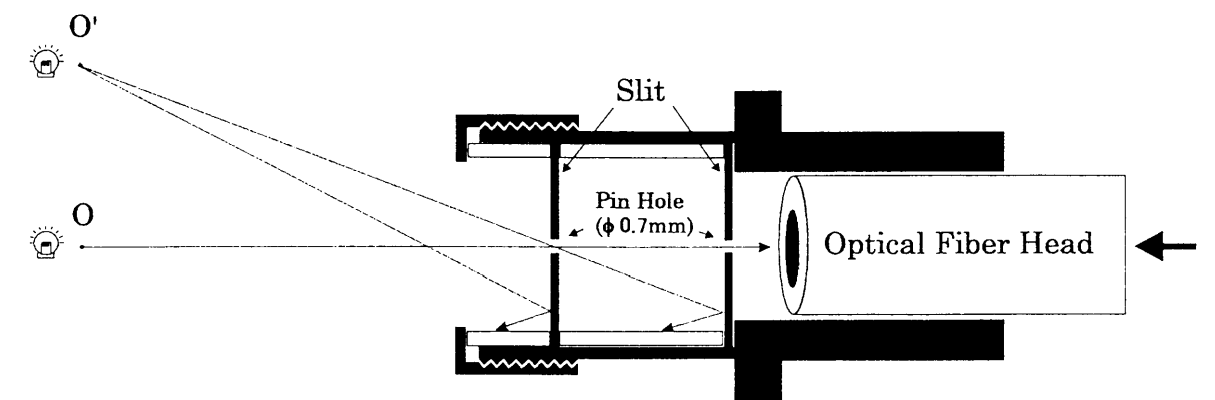


Fig.2-9 Schematic drawing of the holder for the optical fiber head

Table.2 Specification of multi channel analyzer

Channel number	1024
Channel size	25 $\mu\text{m} \times 2.5 \text{ mm}$
Wave length	300-800 nm
F value	2.2
Focal length	97 mm
Slit width	25 $\mu\text{m}$

## 参考文献

- [1] H.A.Wriedt and J.L.Murray, Bull. Alloy Phase Diag., 8(1987)378
- [2] J. Hojo, O. Iwamoto, Y. Maruyama, and A. Kato, Defect structure, thermal and electrical properties of Ti nitride and V nitride powders, J. Less-Common Met., 53(1977)265-276
- [3] JCPDS, 44-1294
- [4] JCPDS, 44-1288
- [5] JCPDS, 17-0386
- [6] JCPDS, 38-1420
- [7] H.Kuwahara and S.Kikuchi, Proc. BEAMS, (1990)169
- [8] H.J.Brading, P.H.Morton, T.Bell, and L.GEarwaker, Surf.Eng., 8(1992)206
- [9] O. Matusmoto, M. Konuma, and Y. Kanzaki, Nitriding of titanium in a r.f. discharge II : Effect of the addition of hydrogen to nitrogen on nitriding, J. Less-Common Met., 84(1982)157-163.
- [10] J. Bougdira, G. Henrion and M. Fabry, Effects of hydrogen on iron nitriding in a pulsed plasma, J. Phys. D: Appl. Phys., 24(1991)1076-1080.
- [11] U. S. Pat. 2806124 (1955)
- [12] H.Kajioka, T.Shimizu, K.Marushita, Y.Otsuji, and Y.Kawashino, Bulletin of the West Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute, (1987)50
- [13] W. Lengauer, J. Bauer, A. Guillou, D. Ansel, J. -P. Bars, M. Bohn, E. Etchessahar, J. Debuigne, and P. Ettmayer, Microshim.Acta, 107(1992)303
- [14] J. C. Barbour and B. L. Doyle, Handbook of modern ion beam materials analysis, MRS, Pittsburgh, 1995.
- [15] V.V.Sofyina, Z.M.Azarkh, and N.N.Orlova, 金属内の水素, 日ソ通信社, 1972, 109
- [16] F. Schiettekatte and G. G. Ross, ERD spectrum to depth profile conversion program for Windows, Proceeding of the 14th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry,

AIP Press, New York, 1997, pp.711-714.

- [17] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.

## 第3章 実験結果



## § 3-1 純チタン窒化層の組織、構造及び硬度に関する特徴

### 3-1-1 はじめに

これまでのプラズマ窒化の研究を通じて、形成されたチタン窒化層の組織、構造、反応機構等に関する知見が蓄積されてきた[1～4]。ただし、それらの多くは低温プラズマ窒化の研究より得られた成果であり、熱プラズマを利用した窒化に関する知見はごく限られている。一例として、熱プラズマの一種であるプラズマジェット法を純チタンの窒化に応用した研究が挙げられるが、反応性の高さなど窒化プロセスとしての有望性は示されているものの、反応機構等についての詳細な検討は行われていない[5, 6]。

熱プラズマは、低温プラズマとは放電機構が異なるため、生成される活性種の種類、密度、温度等も異なり[7]、その結果として形成される窒化層の組織形態、形成機構も異なることが予想される。従って、窒化層の機能向上、熱プラズマ窒化プロセスの更なる発展を追求するためにも、窒化反応機構に関する詳細な知見が必要であると考えられる。

以上の観点から、本研究では、プラズマジェット法による純チタンの窒化を研究対象とし、従来の研究で解明されてこなかった問題に対して取り組む。本節では、熱プラズマプロセスを解明する第一の手掛かりとして、形成されたチタン窒化層に関する組織的特徴と、それに対応する結晶構造、硬度との関係についての検討を行った。

### 3-1-2 実験結果

#### (1) 組織観察

Fig. 3-1-1に、(a) 60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub>、1800sの条件で窒化した試料断面と(b) 窒化前の純チタン試料の組織について、光学顕微鏡で観察した結果を示す。Fig. 3-1-1(a)より、窒化層は、腐食されずに残って白色に写っている厚膜の部分と、針状組織が現れている部分から構成されていることが判る。窒化層に形成されている針状組織は、白色の厚膜部に近いほど粗く、離れると細くなって、やがて観察されなくなる。従って、この針状組織は、Fig. 3-1-1(b)に示される凝固

材特有のデンドライトとは、異なる形態の組織であると判断できる。また、厚膜部は試料表面に対して平行に成長し、針状組織の層との間には光学顕微鏡、SEMで観察されるクラック等は存在しないことから、密着性が高いと推定できる。

窒化層の厚膜部について、更にSEMで詳細に観察した結果をFig. 3-1-2に示す。観察試料は、60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub>、32.4ksの条件で窒化を行った。厚膜部は非常に脆く、研磨が困難であったので、破断面を作製して組織観察を行った。破断面の観測箇所は、模式図により示されている。

試料断面から観察したFig. 3-1-2(a)の結果より、針状組織と異なる厚膜部は、約200  $\mu$ m程度の厚さのものが形成されていた。また、破面形態を詳細に観察した結果、厚膜部は単一の組織ではなく、異なる複数の層から構成されていることが判った。Fig. 3-1-2(a)では、試料表面から30  $\mu$ mまでの部分と、ガラス状破面を呈している部分から、厚膜部が構成されていることが示されている。

Fig. 3-1-2(b)は、(a)と同様の試料について斜めに割れた破面部を試料表面の真上から観察した結果で、観察領域は厚膜部に相当する。この写真より、厚膜部には組織的に異なる3つの層が観察された。また、ガラス状破面を呈している層の上部には、多数のボイドが形成されている領域が存在することが判明した。

Fig. 3-1-3(c)は、ボイドの存在する領域を更に拡大した写真である。この写真より、ボイドはエッチピットのようにも見え、特定の結晶方位面から構成されているのではないかと考えられる。また、ボイドのサイズとして、1  $\mu$ m以下の小さいものから10  $\mu$ m以上の大きいものまで形成されていることが明らかになった。

Fig. 3-1-3は、試料の表面近傍に形成されたボイドについて観察した結果である。Fig. 3-1-3(a)の光学顕微鏡写真は窒化後の試料を表面から観察したもので、この写真で観察される異なる結晶粒を、それぞれGrain 1、Grain 2と便宜的に定めている。この試料の表面近傍の破面を、断面方向からSEMによって観察したのがFig. 3-1-3(b)と(c)で、Grain 1では楔形状のボイドが全て同じ方位に揃っており、Grain 2では平板状のボイドが、同様に全て同じ方位に揃って存在していることが観察された。試料表面近傍において見いだされたボイドは同一結晶粒内では同

一形状であり、母相と何等かの結晶学的な方位関係を持っていると考えられる。その他、各種条件で作成した試料について調べた結果、観察されたボイドの形状は楔形状か平板状のいずれかであり、楔形状ボイドについては楔形の角の方向がすべて試料内部に向かって揃っていた。

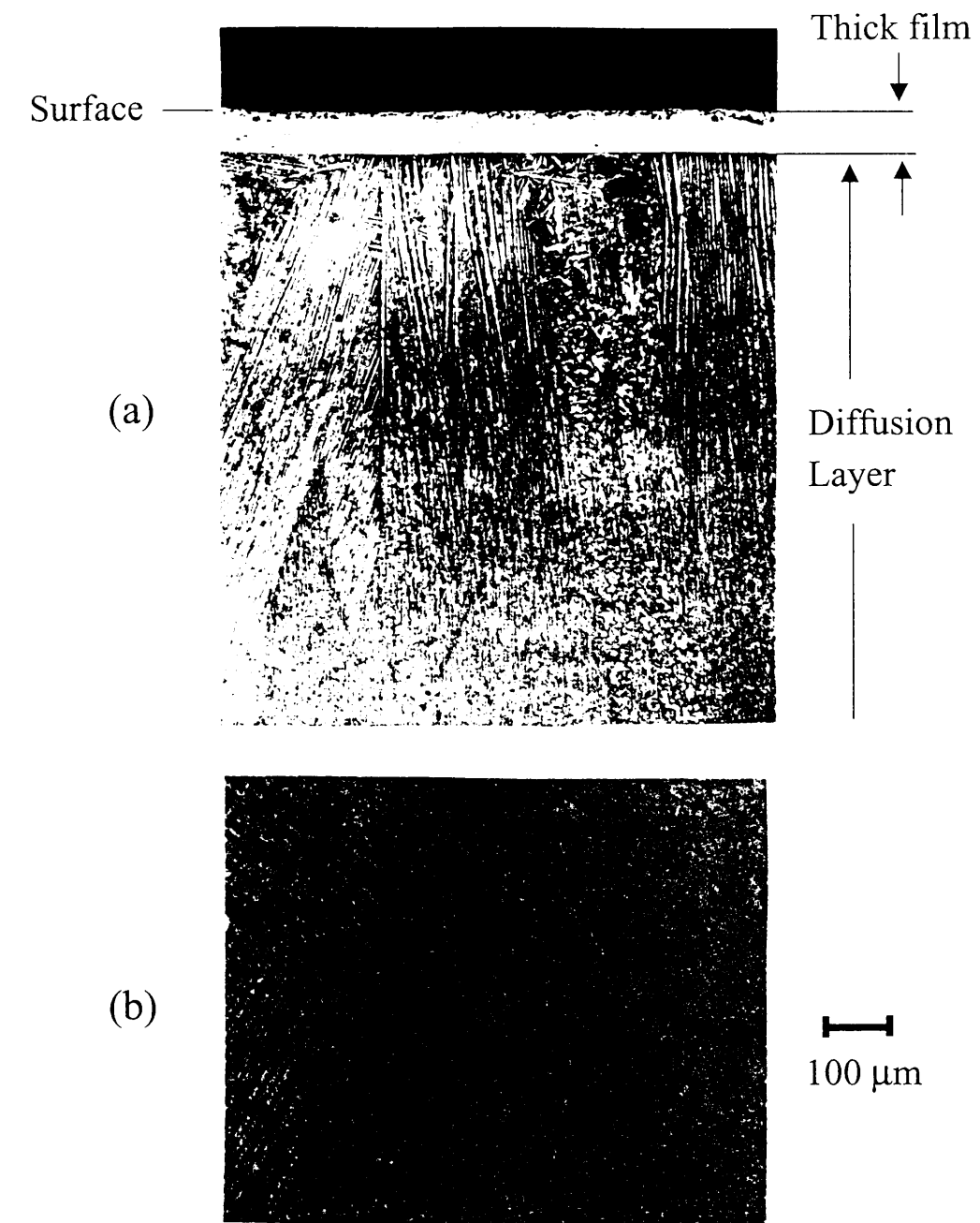


Fig.3-1-1 Optical micrographs on the cross section of titanium specimens ; (a) After nitriding, and (b) Before nitriding

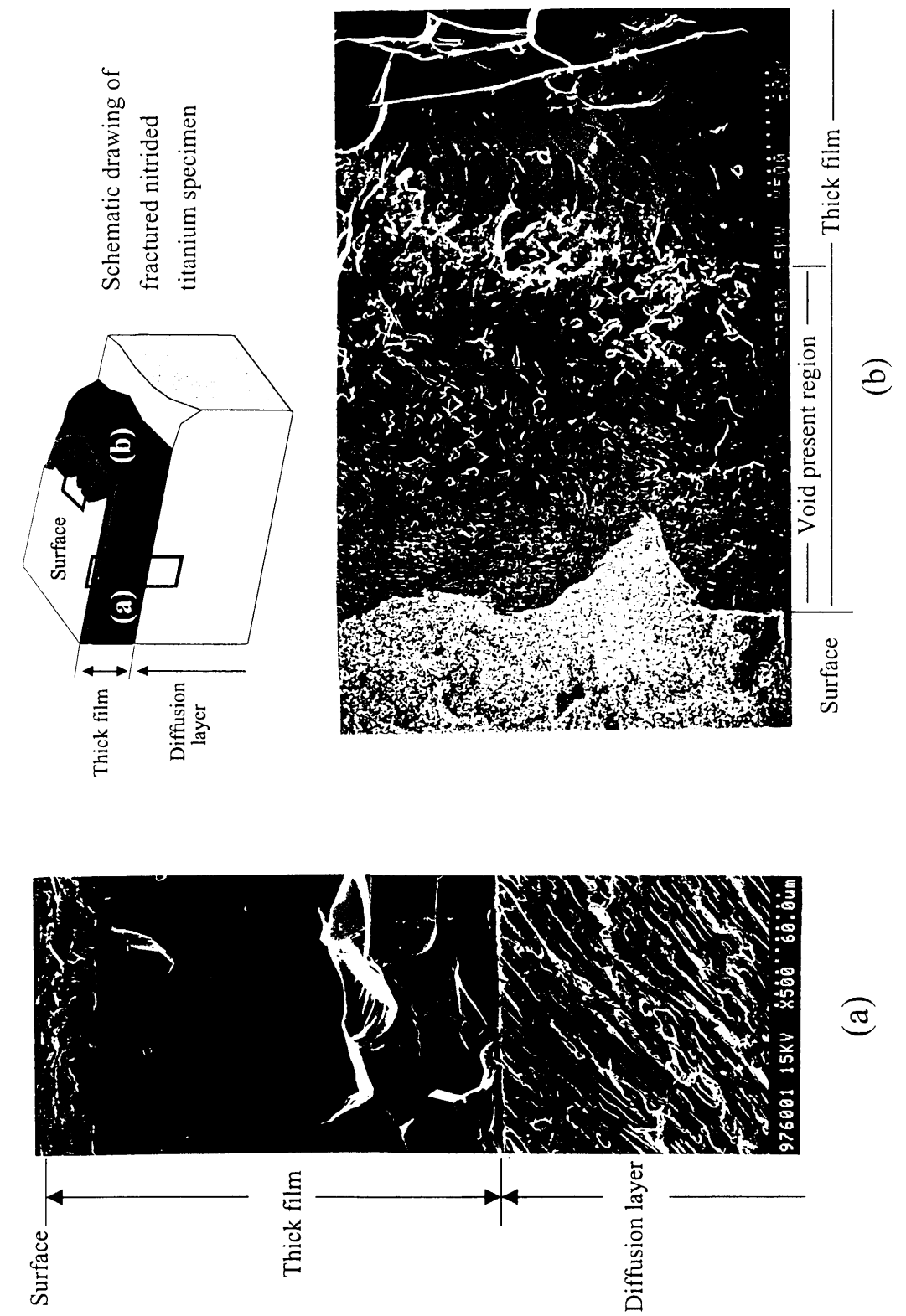


Fig.3-1-2 SEM images of the fractured nitrided titanium specimen

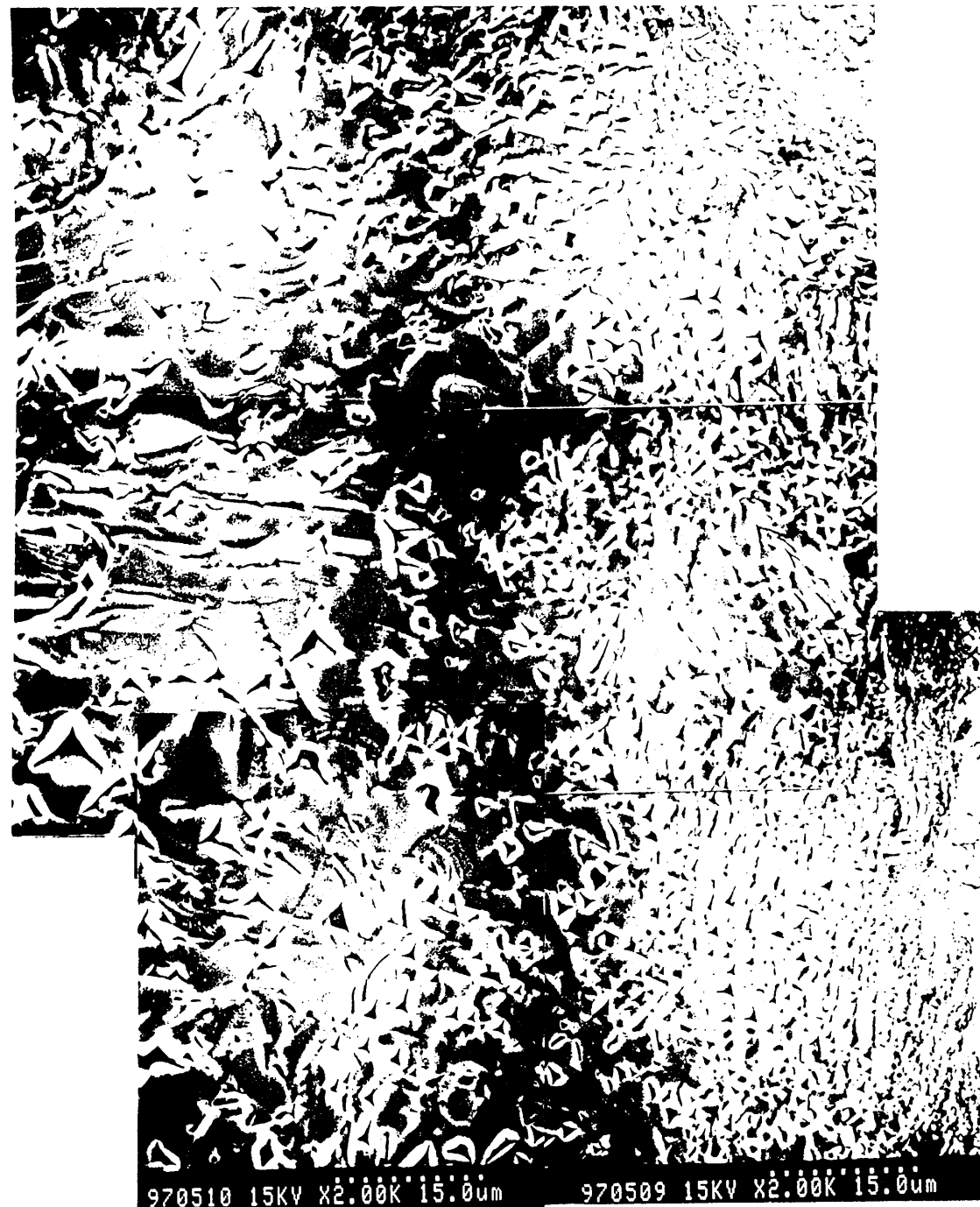


Fig. 3-1-2 (c) SEM images of the faceted voids on the fractured surface of the nitrided titanium

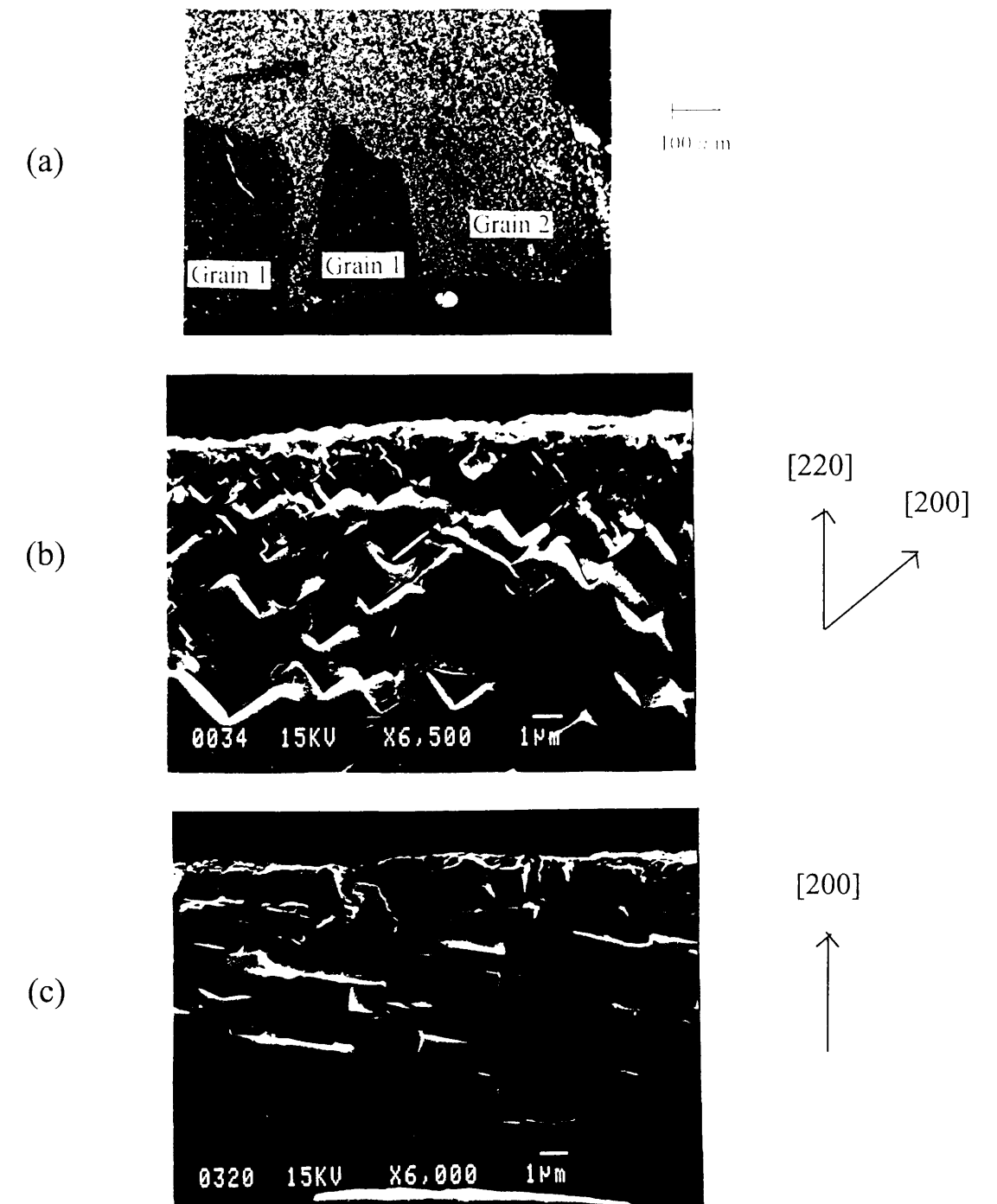


Fig.3-1-3 (a) Optical micrograph observed with the specimen perpendicular to the surface, and SEM images on the fractured cross sections of (b) Grain 1 and (c) Grain 2

## (2) 結晶構造

Fig. 3-1-4に、Fig. 3-1-2と同じ条件で窒化した試料のXRD観測結果を示す。それぞれ、(a)試料表面、(b)表面から40  $\mu\text{m}$ 、(c)表面から300  $\mu\text{m}$ まで研削した位置において観測した。本実験条件のX線の透過深度は、脚注(\*)の式[8]から算出すると4~8  $\mu\text{m}$ となるので、Fig. 3-1-4 (a)の結果より試料表面の大部分は $\delta$ -TiN相、内部に向かうにつれ $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nの割合が若干増加していると考えられる。 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nについては、Fig. 2-1の平衡状態図によると、窒化温度である1673Kでは安定に存在することは出来ないので、窒化終了後の冷却過程で形成されたのではないかと推測される。

Fig. 3-1-4 (b)の観測位置は、Fig. 3-1-2 (a)のガラス状破面を呈する層に相当し、観測結果より $\alpha$ -Ti(N)であると同定され、厚膜部の化合物以外の大部分は、純Ti金属と同様の六方細密充填構造であることが判明した。XRDパターンにおいて、 $2\theta$ で30~80 deg. の範囲に存在する $\alpha$ -Ti(N)の回折線の一部しか観測されないのは、試料の観測領域が粗大粒で構成されていたことによると考えられる。

Fig. 3-1-4 (c)は、Fig. 3-1-2 (a)の針状組織が観察される層に相当し、観測結果より $\alpha$ -Ti(N)と同定された。従って、組織形態は全く異なるが、針状組織とガラス状破面を呈する層は同じ結晶構造である $\alpha$ -Ti(N)であることが判明した。この要因として、窒化反応時の結晶構造がそれぞれ異なっていたことが考えられる。即ち、1150K以上で、常温の $\alpha$ 相から $\beta$ 相に同素変態した領域が、窒化終了後の冷却過程で再び $\alpha$ 相にマルテンサイト変態したことが、針状組織形成の要因ではないかと推測される。bcc構造の $\beta$ -Ti(N)から hcp構造の $\alpha$ -Ti(N)に相変化する際に急冷されると、マルテンサイト変態することは既に報告されて知られている[9]。また、厚膜部の方は、窒化反応中に窒素固溶限を超えた $\beta$ 相から再び析出した $\alpha$ 相が、窒化終了後にそのまま残った領域であろうと考えられる。

尚、窒化層中には、チタンの水素化物等の回折線は観測されなかった。

$$(*) \quad t = -\frac{\sin \theta}{2\mu_{\text{TiN}}} \ln(1 - G_t)$$

t : X線の浸透深さ,  $\theta$  : 入射角度,  $\mu_{\text{TiN}}$  : TiNの線吸収係数,  $G_t$  : 回折強度

Fig. 3-1-5は、 $\phi 50 \mu\text{m}$ のコリメーターを用いた微小部XRD装置により、Fig. 3-1-3(a)の光学顕微鏡写真で示された各々の結晶粒の方位を調べたものである。その結果、窒化層表面領域は $\delta$ -TiNから構成され、Grain 1とGrain 2はそれぞれ(220)面と(200)面に配向していることが判明した。

Fig. 3-1-3のSEM写真では、Grain 1とGrain 2に存在するボイドは、それぞれ楔形状と平板状の形状の異なるものとして観察されたが、本質的な差異はないのではないかと推測される。つまり、SEM観察とXRDの結果より、ボイドが形成されるのは $\delta$ -TiN相の(200)面上であると仮定すれば、楔形状と平板状のボイドの成因が説明可能となる。例えば楔形状ボイドの場合、(220)面に配向している試料表面と各面との交差する角度が約45°であることが、上述のモデルの根拠となっている。平板状のボイドに関しては、母相の $\delta$ 相の(200)面が試料表面に対して平行であるため、その領域で観察されるボイドは試料表面に平行に近い角度で形成されたと考えられる。

以上、ボイドが形成されるのは同一の結晶面であり、母相の結晶方位や破面が観察される方向に応じて、形状が決定されるのではないかと推測される。

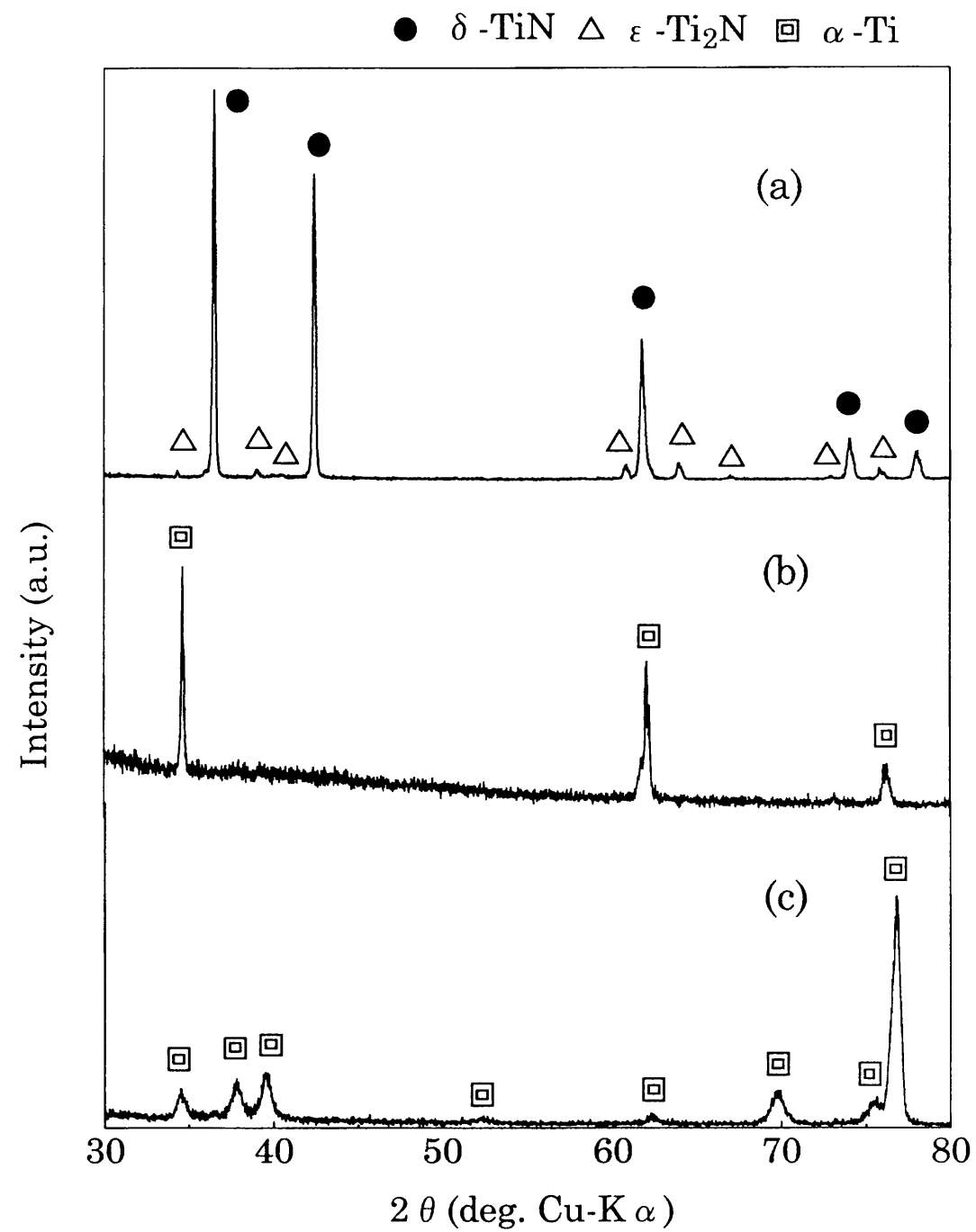


Fig.3-1-4 XRD patterns of the specimen nitrided in 60vol.%N<sub>2</sub>-40vol.%H<sub>2</sub> gas mixture; (a) The surface, and (b) 40 $\mu$ m and (c) 300 $\mu$ m in depth from the surface

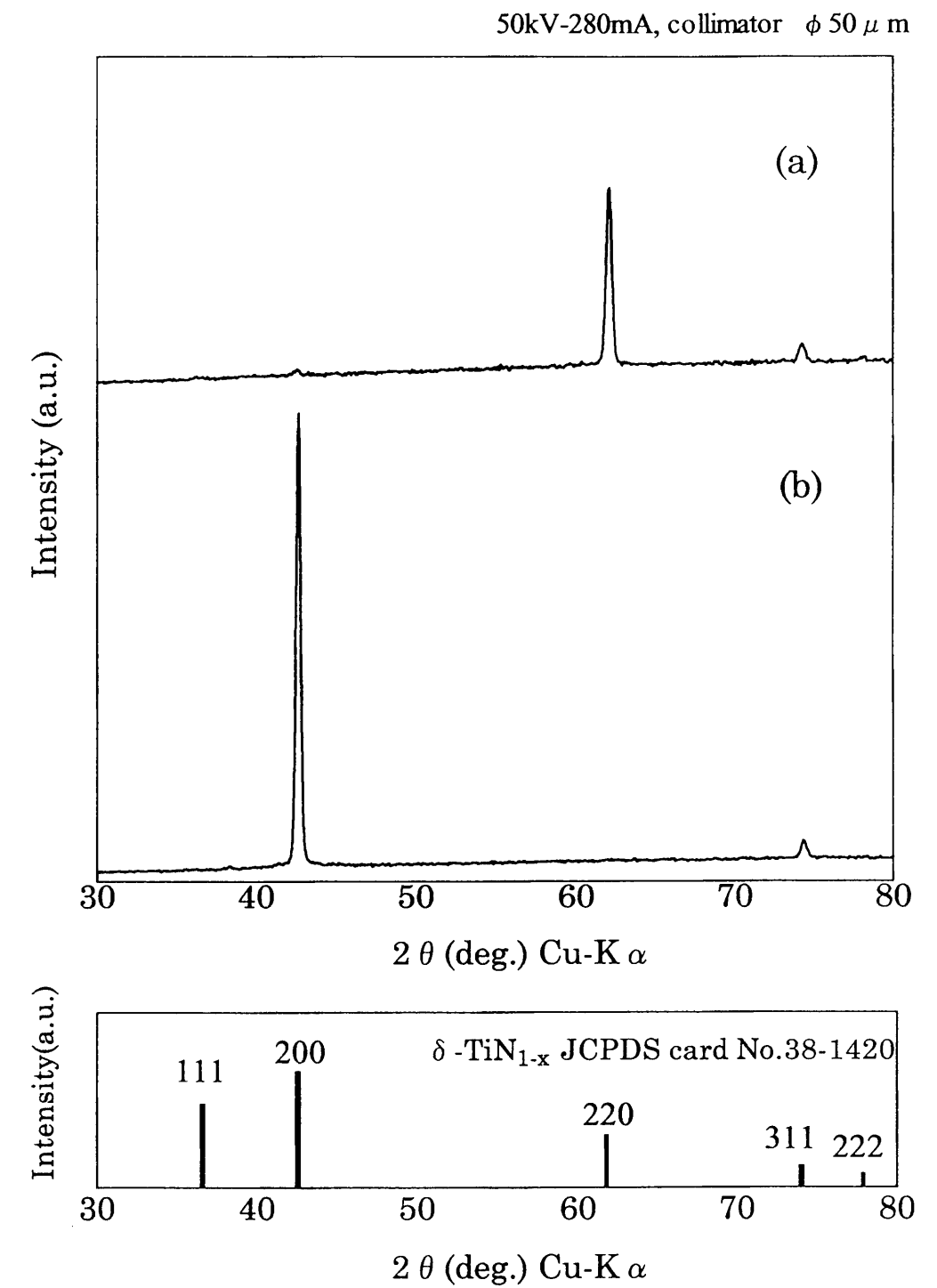


Fig. 3-1-5 Micro-XRD patterns on the surface of (a) Grain 1 and (b) Grain 2

### (3) 窒化層の硬度

Fig. 3-1-6に、Fig. 3-1-2と同一試料を荷重50 gf、負荷時間15 sの条件で、微小硬度測定を行った結果を示す。最表面は高硬度で脆く、凸凹もあって圧痕の判別が困難なので、測定不可能だった。

硬度測定の結果、 $\delta$ 相や $\epsilon$ 相等の化合物が形成されている領域は2000mHv程度となっており、 $\delta$ -TiNの硬度として報告されている値[10]とほぼ同様であった。厚膜部の $\alpha$ -Ti(N)の領域は純チタン金属と同一結晶構造であるにも関わらず、窒化前の硬度(300mHv)の4倍以上である1200~1400mHv程度となっていた。

このように、ガラス状の破面形態を呈する厚膜部の $\alpha$ 相領域は、金属の硬度としては非常に高い値であることが判った。また、硬度のみならず、Fig. 3-1-1のフッ硝酸で腐食した試料断面写真から耐食性の高さも示されており、むしろ化合物的な性質を呈しているとも言える。従って、 $\delta$ 相や $\epsilon$ 相のような化合物の領域と化合物でない領域を区別して考えるより、厚膜部と厚膜部でない領域を区別する方が、窒化層の機械的、化学的な性質という観点から考えて適当である。通常、窒化層の領域の区分を表す用語として、“化合物層”と“拡散層”という言葉が一般的に使用されているが[11]、本論文では“厚膜部”と“拡散層”という言葉を使用することにする。

拡散層の $\alpha$ -Ti領域における硬度変化は、窒素原子による固溶強化が主な要因であるので[12]、硬度測定から窒素の浸透深さを調べる事が可能である。Fig. 3-1-6より、拡散層の硬度値は約600mHvであり、窒化前の純チタンの硬度300mHvより高かったので、硬度測定範囲よりも更に試料内部まで窒素原子が拡散していると考えられる。

また、厚膜部と拡散層の界面は、共に $\alpha$ -Tiの窒素固溶領域であるにも関わらず約800mHvもの硬度差の存在が示された。この要因として、固溶窒素量の差による影響が最も大きいと考えられるが、それ以外の要因の関与も現時点では排除できない。

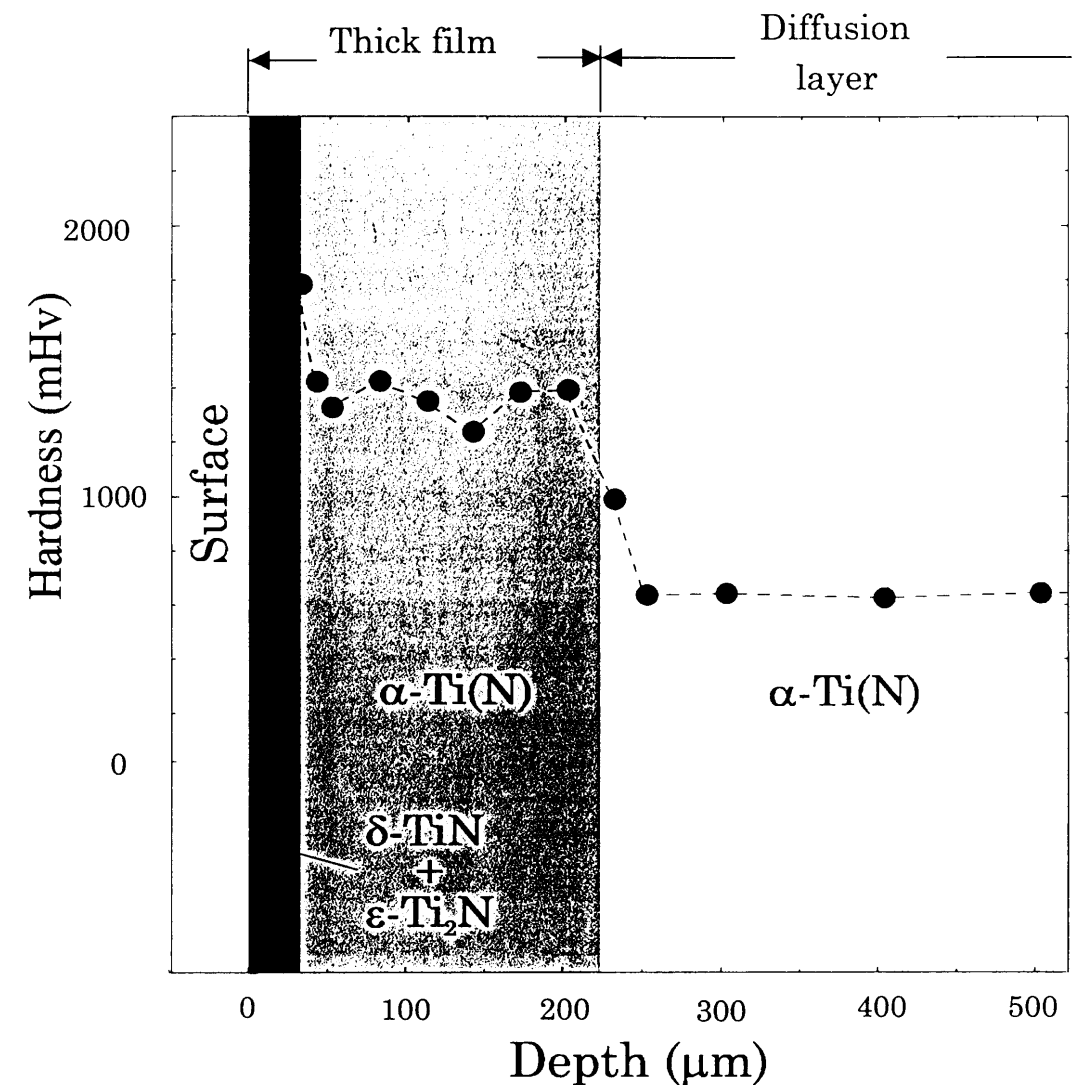


Fig. 3-1-6 Vickers microhardness profile on the cross section of the nitrided specimen

### 3-1-3 まとめ

プラズマジェット法によって純チタンの窒化を行い、形成された窒化層の組織、構造、硬度の特徴に関する知見を得ることが出来た。その結果、窒化の反応性の高さが示され、窒化層は、表面から順に $\delta$ -TiN、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N、 $\alpha$ -Ti(N)からなる厚膜部と、針状組織が形成されている $\alpha$ -Ti(N)の拡散層から構成されていることが判った。

本研究で初めて見出された成果として、厚膜部中の $\delta$ -TiNの領域における、特定の結晶方位面に囲まれたボイドの発見が挙げられる。試料断面から観察した場合、楔形状と平板状の2種類の形状をしたボイドが存在し、同一結晶粒内では形状と方位が揃っていることが明らかになった。また、楔形状と平板状ボイドを有する粒の結晶方位について調べたところ、それぞれ(220)面と(200)面に配向していることが判明した。このことから、ボイドが形成されるのは $\delta$ 相の(200)面であると仮定すれば、楔形状と平板状ボイドの形態が説明可能なのではないかと考えられる。

また、硬度測定により、組織、構造の異なる各層の特徴、厚膜部の厚さや拡散層における固溶窒素の浸透距離について調べることが出来た。その結果、厚膜部内の化合物が形成されている領域の硬度は約2000mHvであり、 $\delta$ -TiNの硬度値として報告されている値とほぼ一致していた。ガラス状の脆性破面となっていた $\alpha$ -Ti(N)の領域については、金属の硬度値としては非常に高い1400mHvという値であった。同様の結晶構造であるが、拡散層の $\alpha$ -Ti(N)領域の硬度は約600mHv程度であり、厚膜部の硬度値に対して600mHv程度の差が示された。

## § 3-2 窒化層の組成分析方法の開発

### 3-2-1 はじめに

チタン窒化層中の窒素と水素はともに軽元素であるため、局所分析は困難で、報告例も限られている。しかし、窒化層の詳細について理解するためには、微小領域の特徴として、組織、構造等の知見に加えて、組成に関する情報も不可欠である。そこで、本研究では独自の方法を考案し、プラズマジェット法によって形成されたチタン窒化層の局所分析を試みた。

まず、EPMA 法による窒素分析の問題点として、窒素の $K\alpha$ 線とチタンの $L1$ 線が殆ど重なっていることが挙げられる[13]。本研究では、窒素濃度既知の $\delta$ -TiNと純チタンを標準試料として用いてピーク分離を行い、WDX 法による定量分析を行った。

水素分析に関しては、通常の電子分光に基づく測定法は利用できないので、SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)を用いた。SIMS は、局所部における高感度分析が可能であるが[14]、Ti 中の水素分析の場合、5種類(<sup>46</sup>Ti: 8.0 %, <sup>47</sup>Ti: 7.3 %, <sup>48</sup>Ti: 73.8 %, <sup>49</sup>Ti: 5.5 %, <sup>50</sup>Ti: 5.4 %)の同位体が存在し、一つ質量数の低い同位体の水素付加イオンによる重畳という問題が発生する[15]。本節では、この問題を解決し、試料中の水素の深さ方向分布について調べた。また、SIMS 測定にデータに欠けている定量的な情報を補完するために、ERD(Elastic Recoil Detection)法による水素分析も行なった[16]。

以上の測定法に基づく組成分析を行い、本節では、§ 3-1で得られた組織、構造に関する知見との対応関係について検討を行った。

### 3-2-2 実験結果

#### (1)EPMAによる窒素濃度定量分析

Fig. 3-2-1は、それぞれ(a)純チタン標準試料、(b)  $\delta$ -TiN標準試料(20.82 wt. %N)、(c)実際の測定試料についてWDX法で観測された特性X線を、ガウス分布曲線にカーブフィッティングした結果である。このグラフより、窒素の $K\alpha$ 線とチタンの $L1$ 線が重畳していることが判る。この問題を解決するため、本研究ではKajioka等



と同様の原理に基づくピーク分離方法を採用した[17]。即ち、純チタン標準試料の $L\alpha$ 線と $Ll$ 線の面積強度比と窒化した試料の $L\alpha$ 線の面積強度から、 $Ll$ 線の面積強度を求めることにより、重畳している窒素 $K\alpha$ 線の面積強度の算出を行った。最終的に、被測定試料と $\delta$ -TiN標準試料中の窒素 $K\alpha$ 線の面積強度を比較することにより、窒素濃度の定量値を得ることが出来る。

上記の手順により、断面窒素濃度分析を行った結果をFig. 3-2-2に示す。測定試料は、60vol. % $N_2$ -40vol. % $H_2$ 、窒化時間32.4ksの条件で作製した。最表面の窒素濃度に関しては、断面からではなく表面から測定した結果をプロットした。その結果、3-1の断面観察において見出された組織的に相異なる各層は、窒素濃度分布にも差異が認められることが判った。

最表面層の窒素濃度は、化学量論組成の $\delta$ -TiNに近い約45at. %で、XRD測定の結果も考慮すると妥当な値だった。表面から20~30 $\mu m$ までの領域の窒素濃度は35~37at. %程度で、Fig. 2-1の状態図から、窒素欠損型の $\delta$ -TiNと、冷却過程によっては $\epsilon$ -Ti $_3$ Nも存在し得ることが示唆される。

Fig. 3-1-4の結果から、厚膜部の大部分は拡散層と同じ $\alpha$ -Ti(N)の結晶構造であることが判ったが、Fig. 3-2-2より、厚膜部の $\alpha$ 相領域の方が拡散層よりも明らかに窒素濃度は高い。また、Fig. 3-1-2で示されたように組織形態が全く異なっていたことも考慮すると、厚膜部の $\alpha$ 相領域と拡散層の窒化時の結晶構造は、以下に説明するように異なっていたのではないかと推測される。

窒化開始後、室温でhcp構造の $\alpha$ 相であった領域は、窒化開始後1155Kで $\beta$ 相に同素変態し、窒化条件である1673Kで固溶窒素濃度が更に増加すると考えられる。Fig. 2-1の平衡状態図より、1673Kでは $\beta$ 相中の固溶窒素濃度が~10at. %を越えると、再び $\alpha$ 相が析出する。新たに析出した $\alpha$ 相は厚膜部を構成する一部となり、 $\beta$ 相の窒素固溶領域として残っていた部分が、窒化終了後冷却されて $\alpha$ 相に相変化したのが拡散層であると考えられる。

以上のモデルは、Fig. 3-2-2の結果より、窒素濃度が~10at. %付近が拡散層と厚膜部の界面となっていたことから裏付けられている。

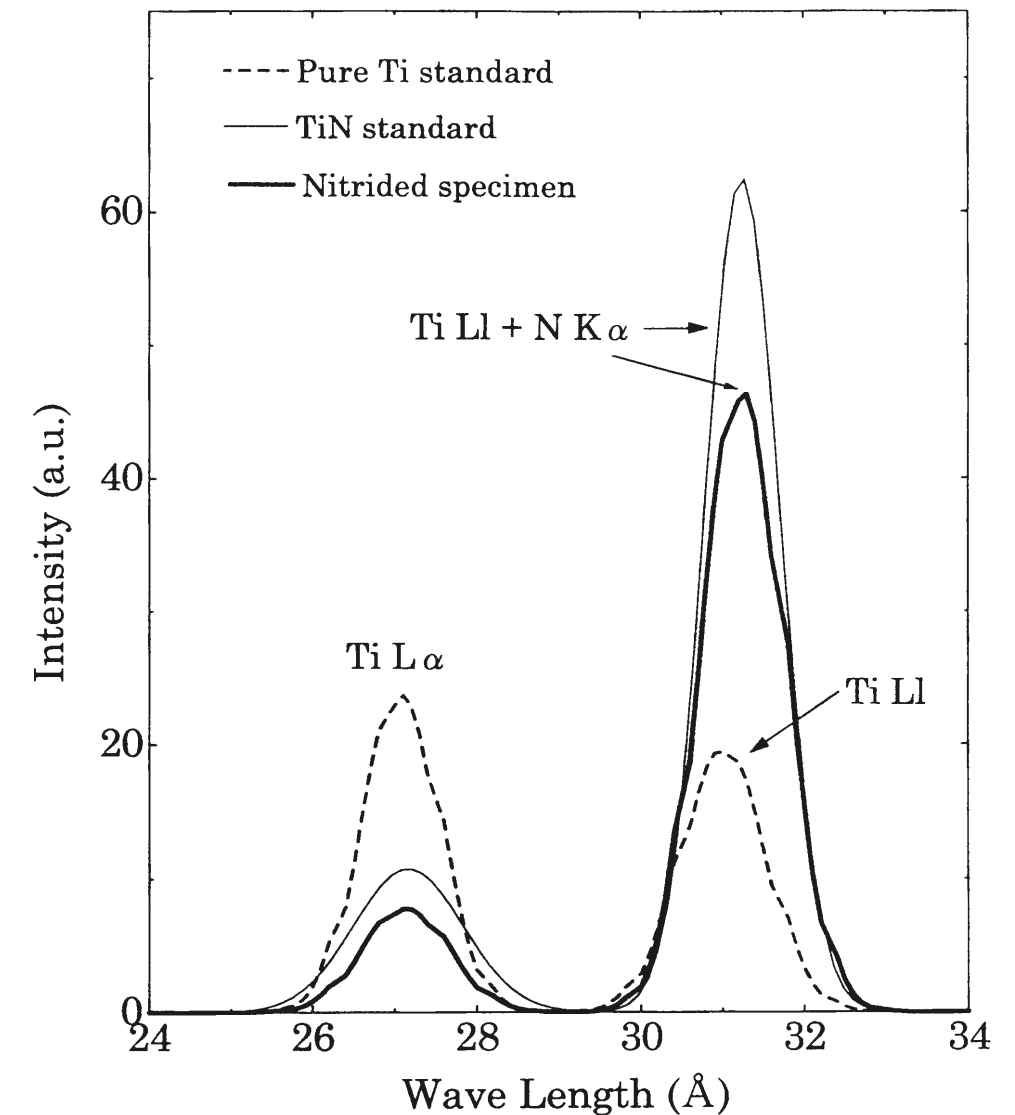


Fig. 3-2-1 Specific X-ray spectra showing the profiles of Ti Ll line and the overlap of the Ti  $L\alpha$  and N  $K\alpha$

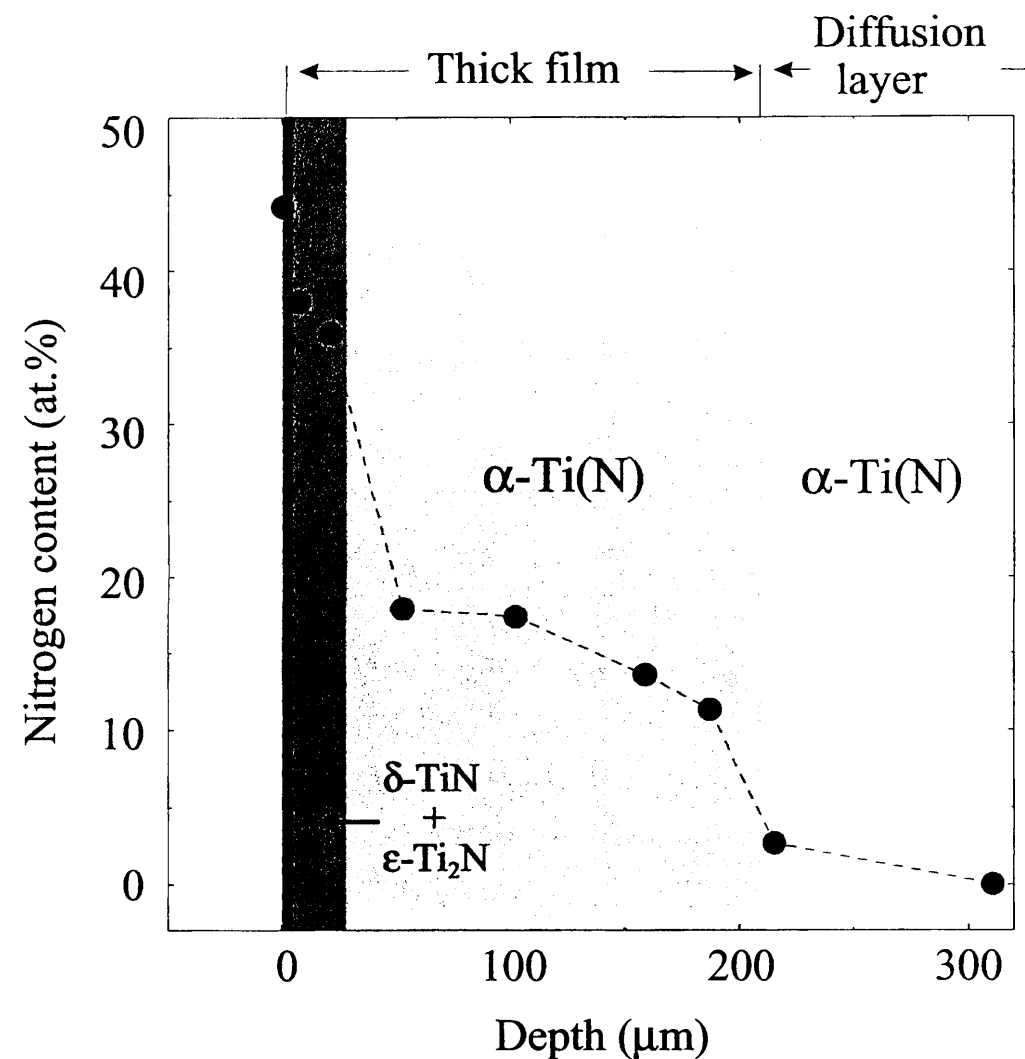


Fig. 3-2-2 Nitrogen content profile by WDX on the cross section of the nitrided specimen

## (2) SIMSによる水素分析

最初に、試料中の水素濃度値としてモニターするための、二次イオンの選定を行った。Fig. 3-2-3に、60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub>、窒化時間3600sの条件で窒化した試料の表面から測定した結果を示す。測定は、Fig. 2-6(a)の模式図に示される方法により行った。水素及び水素付加イオンとして<sup>1</sup>H<sup>-</sup>、<sup>49</sup>(TiH)<sup>-</sup>、<sup>50</sup>(TiH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>イオンと、マトリックス構成元素のイオンである<sup>48</sup>Ti<sup>-</sup>と<sup>62</sup>(TiN)<sup>-</sup>、<sup>64</sup>(TiO)<sup>-</sup>イオンの観測強度をプロットした。測定の結果、水素及び水素付加イオンの強度は、最表面を除くと表面近傍ほど低く、試料内部に向かって水素濃度が高くなっていることが明らかになった。最表面で水素付加イオンの強度が高くなっているのは、表面に付着した残留水蒸気等の影響と考えられる。

また、試料表面から約13 μmの深さの所で、全てのイオンの観測強度が高くなっていた。これは、その位置の<sup>1</sup>H<sup>-</sup>の強度も若干高くなっていることから、<sup>48</sup>(TiH)<sup>-</sup>や<sup>62</sup>(TiNH)<sup>-</sup>、<sup>64</sup>(TiOH)<sup>-</sup>等の一つ質量数が小さいチタン同位体に水素が付加したイオンが、重畳したのではないかと考えられる。それ以外は、観測範囲内において<sup>48</sup>Ti<sup>-</sup>と<sup>62</sup>(TiN)<sup>-</sup>、<sup>64</sup>(TiO)<sup>-</sup>イオンの観測強度に大きな変化はなく、<sup>1</sup>H<sup>-</sup>の観測強度に対して特に影響を与えていないと思われる。マトリックス元素の水素付加イオンである<sup>49</sup>(TiH)<sup>-</sup>と<sup>50</sup>(TiH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>は、水素濃度が微量のときは観測強度が非常に低いのでS/N比が悪くなり、且つ、各々<sup>49</sup>Ti<sup>-</sup>と<sup>50</sup>Ti<sup>-</sup>、<sup>50</sup>(TiH)<sup>-</sup>等の重畳があるため分別の必要がある。それに対して、<sup>1</sup>H<sup>-</sup>の観測強度はより高く、他のイオンと区別をする必要がない。また、Fig. 3-2-3のグラフからは、マトリックス効果によって<sup>1</sup>H<sup>-</sup>の分布が影響を受けている可能性は無視できると考えられる。以上の結果より、本研究では、窒化層中における水素分布について調べるための二次イオンとして<sup>1</sup>H<sup>-</sup>を選択した。

Fig. 3-2-4に、窒化層全体の水素濃度分布について調べた結果を示す。60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub>、窒化時間32.4ksの条件で窒化した試料について、Fig. 2-6(b)の模式図に示された方法により測定した。各測定点の観測強度は、一次イオンビームプローブ径30 μm程度の領域の平均値である。そのため、水素濃度変化の著しい表面近傍の測定は行っていない。また、Fig. 3-2-2のEPMA法による窒素濃度測定結果も、比較のために同時にプロットした。

測定の結果、Fig. 3-2-4より試料断面の水素濃度は、同じ結晶構造の $\alpha$ -Ti(N)であるにも関わらず、拡散層よりも厚膜部の方が高くなっていた。同時に、水素濃度分布は、グラフ上に同時にプロットしている窒素濃度分布と対応しており、 $\alpha$ 相の領域では、EPMAで測定した窒素濃度に比例して水素濃度分布が変化していることが明らかとなった。このことから、水素は窒素との間に何らかの化学的相互作用が存在すると考えられる。

Fig. 3-2-3の測定領域は、 $\delta$ -TiNや $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N等の化合物が存在する層であり、この場合は表面に近いほど、つまり窒素濃度が高いほど水素濃度は減少していた。即ち、化学量論組成の $\delta$ 相に近づくにつれ、水素の固溶限が低下すると考えられる。同様の現象は、K. Neu等の純チタン金属に対する高エネルギー窒素イオン注入の実験においても報告されている[8]。上述の結果より、 $\alpha$ -Ti(N)の領域では固溶窒素量に比例して水素濃度が増加していたが、 $\delta$ 相では反対に化学量論組成に近づくにつれ、即ち窒素濃度が高くなるとともに水素濃度が減少していた。このように、固溶水素濃度に影響を与えているのは、元素間の化学的親和性だけでなく、結晶構造にも関係があるのではないかと考えられる。

以上、窒化層中の水素濃度分布は、各層の結晶構造と、窒素濃度の影響を受けていることが明らかになった。

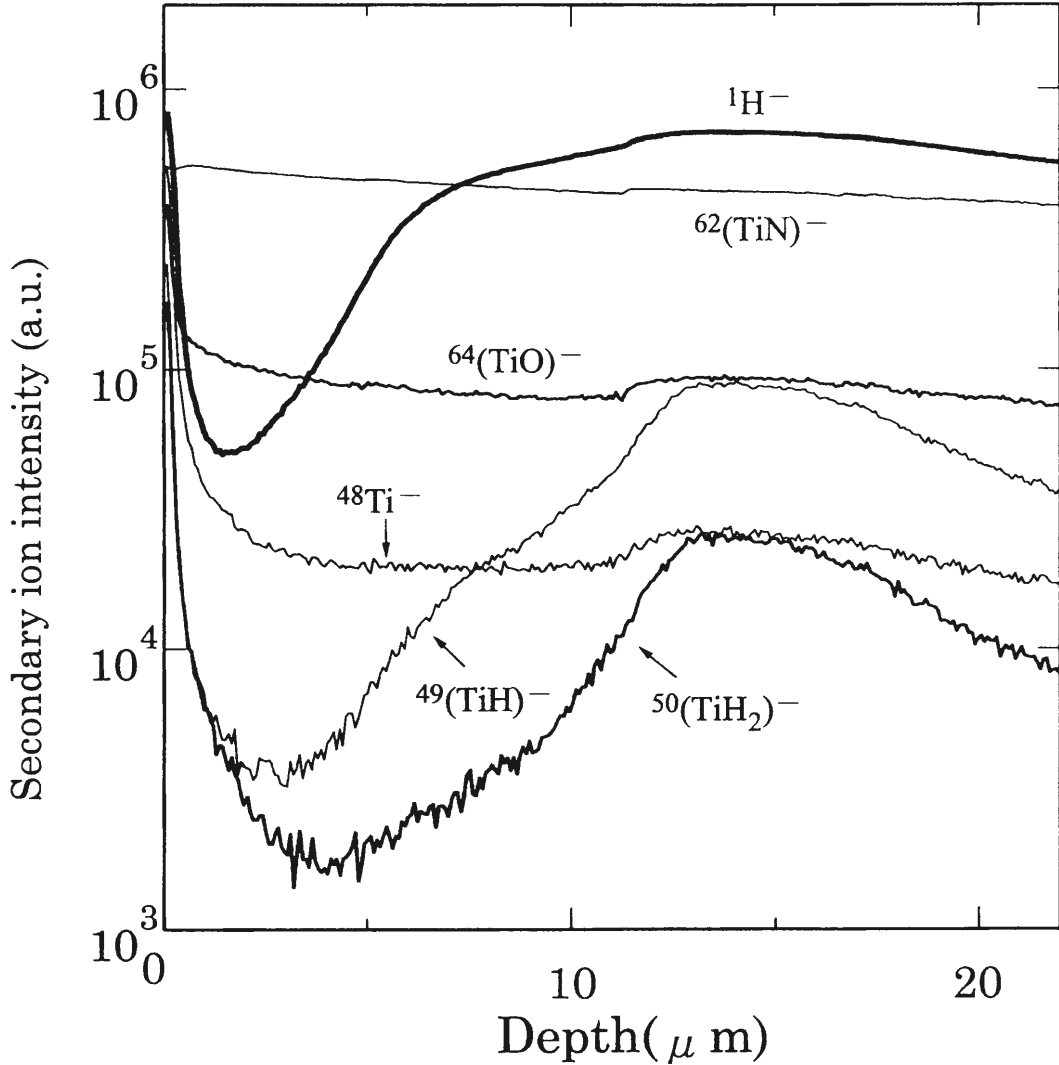


Fig. 3-2-3 Depth profiles for several secondary ions

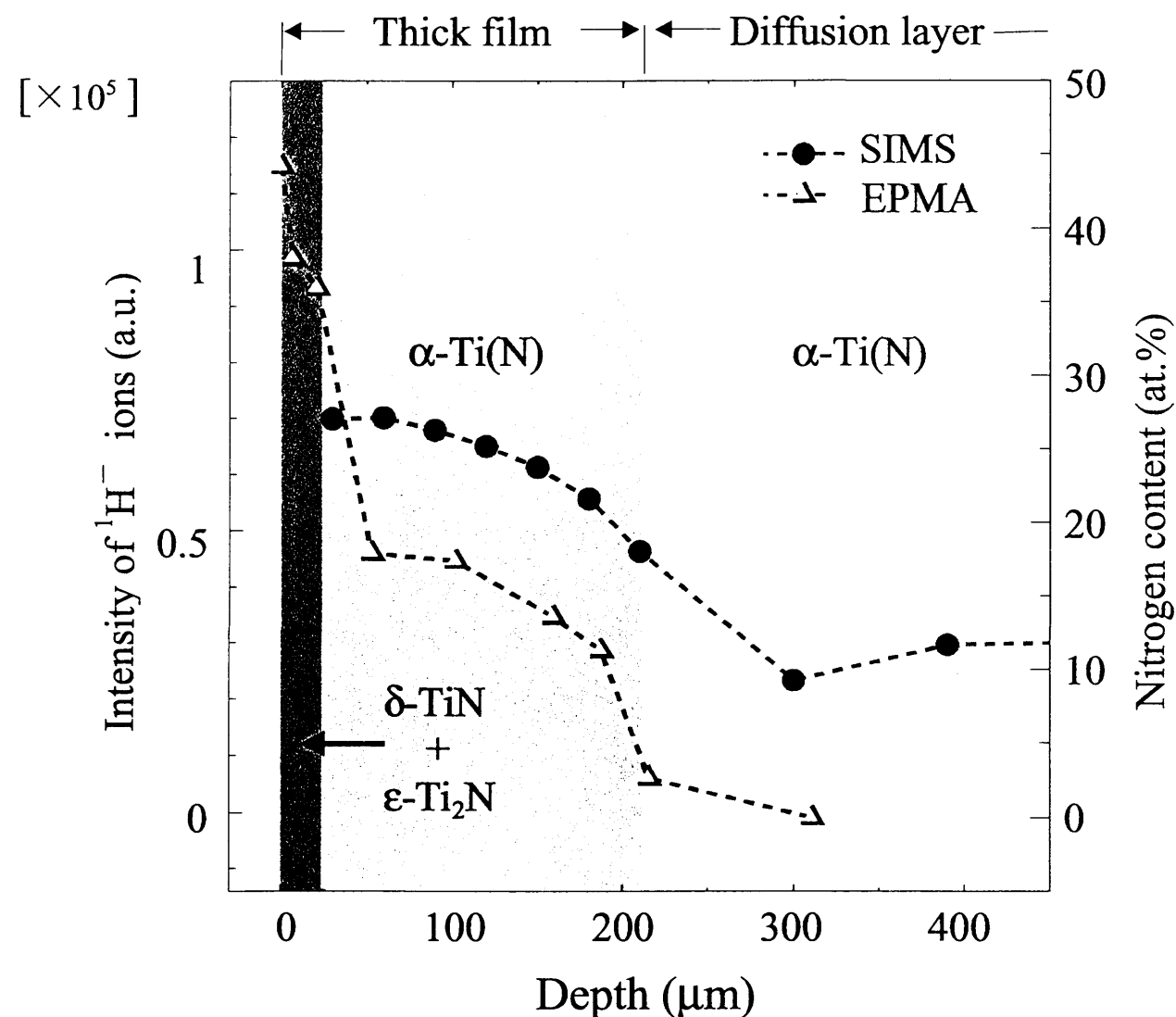


Fig.3-2-4 Hydrogen and nitrogen content profiles on the cross section of the nitrated specimen

### (3) ERDによる水素濃度定量分析

ERD測定によって、SIMSでは不可能に近い水素濃度の定量測定を行った。最初に、測定後のデータ解析に必要な、He、Hイオンの試料中での阻止能(Stopping power)を、J.F.Ziegler等によって開発された解析用ソフトSRIM[18]を用いて計算した。それらの結果を、Fig.3-2-5(a)と(b)に示す。純元素中の阻止能は、実験で測定された既知のデータが存在するが、化合物の場合は純元素のデータに基づいて算出する必要がある。計算結果より、チタン試料中の窒素濃度が増加するに従い、HeとHの阻止能は共に低下することが示された。

次に、窒化前の純Tiと、60vol.%N<sub>2</sub>-40vol.%H<sub>2</sub>、3600secの条件で窒化した試料を、ERD法による水素濃度測定した結果について、Fig.3-2-6(a)と(b)に示す。ERD法により得られた実測データと上記の方法で算出された阻止能の値から、F.Schietekatte等により開発されたデータ処理ソフトAlegria 1.2[19]を用いて、深さ方向に対する水素濃度のグラフに変換した。窒化した試料については、測定部分が厚膜部中のα-Ti(N)領域であるので、α-TiN<sub>0.3</sub>の阻止能を用いて計算を行った。

Fig.3-2-6(a)で顕著な最表面の水素濃度のピークは、試料に付着した残留雰囲気中に帰着するもので、ERD測定においてよく観測される[16]。それを除外すると、純Tiの水素濃度は約1wt.ppm程度で、Table 2-1に示された化学分析値とほぼ等しくなる。Fig.3-2-6(b)の窒化した試料の測定は、機械的に試料表面から40μm研削した位置で観測を行なった結果で、グラフ上の原点が試料表面から40μmの位置となっている。この結果から、純Tiと同様に最表面のピークを除外すると、水素濃度は15 wt.ppm程度であり、窒化前の純チタンの約10倍ほど増加していることが判った。

窒化終了後、水素がほとんど含まれていない大気中では、試料中の固溶水素に対して平衡分圧以下となるが、表面に形成される酸化被膜等の障壁の影響により、固溶水素は試料中に保持され则认为されている[20]。

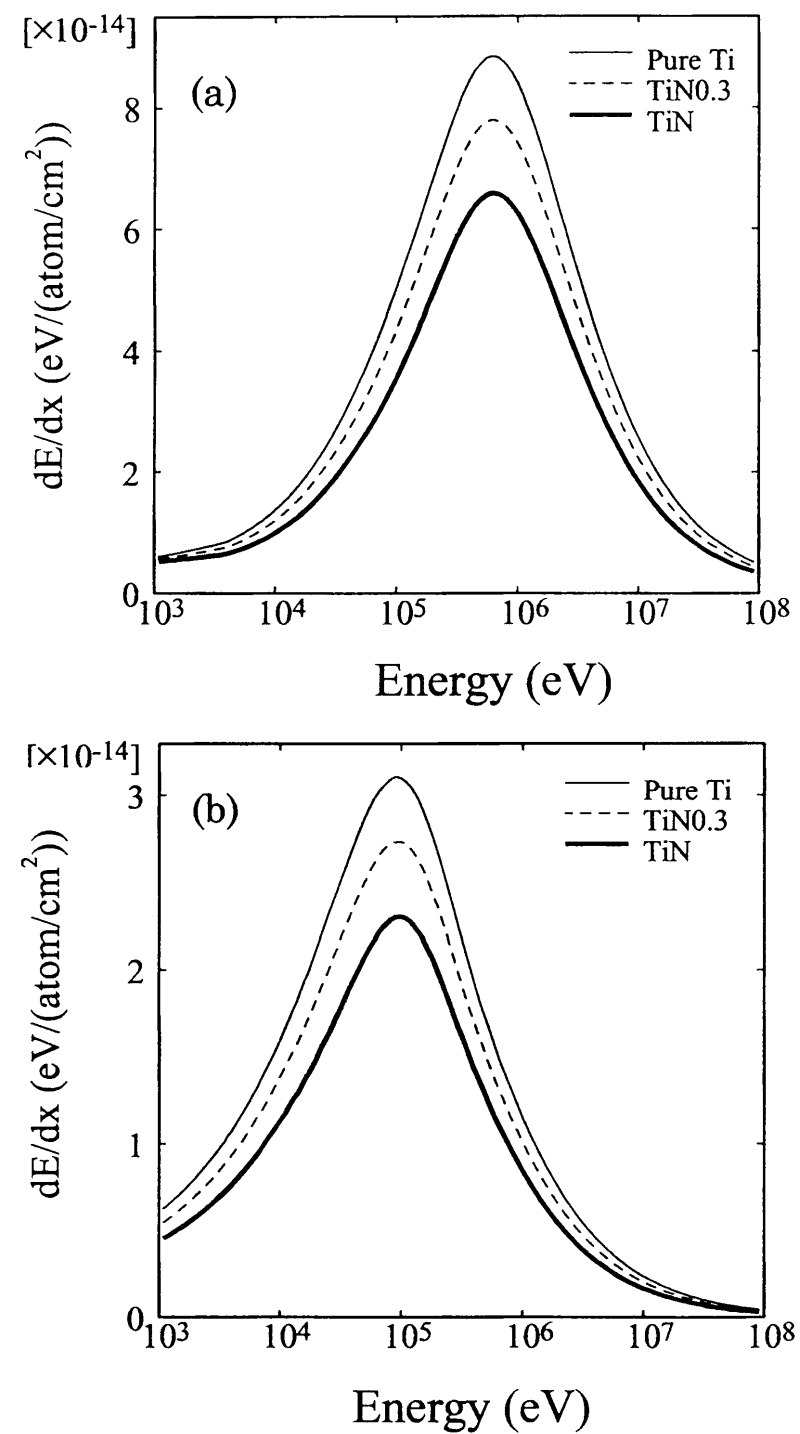


Fig.3-2-5 Stopping powers of (a) He and (b) H in several phases

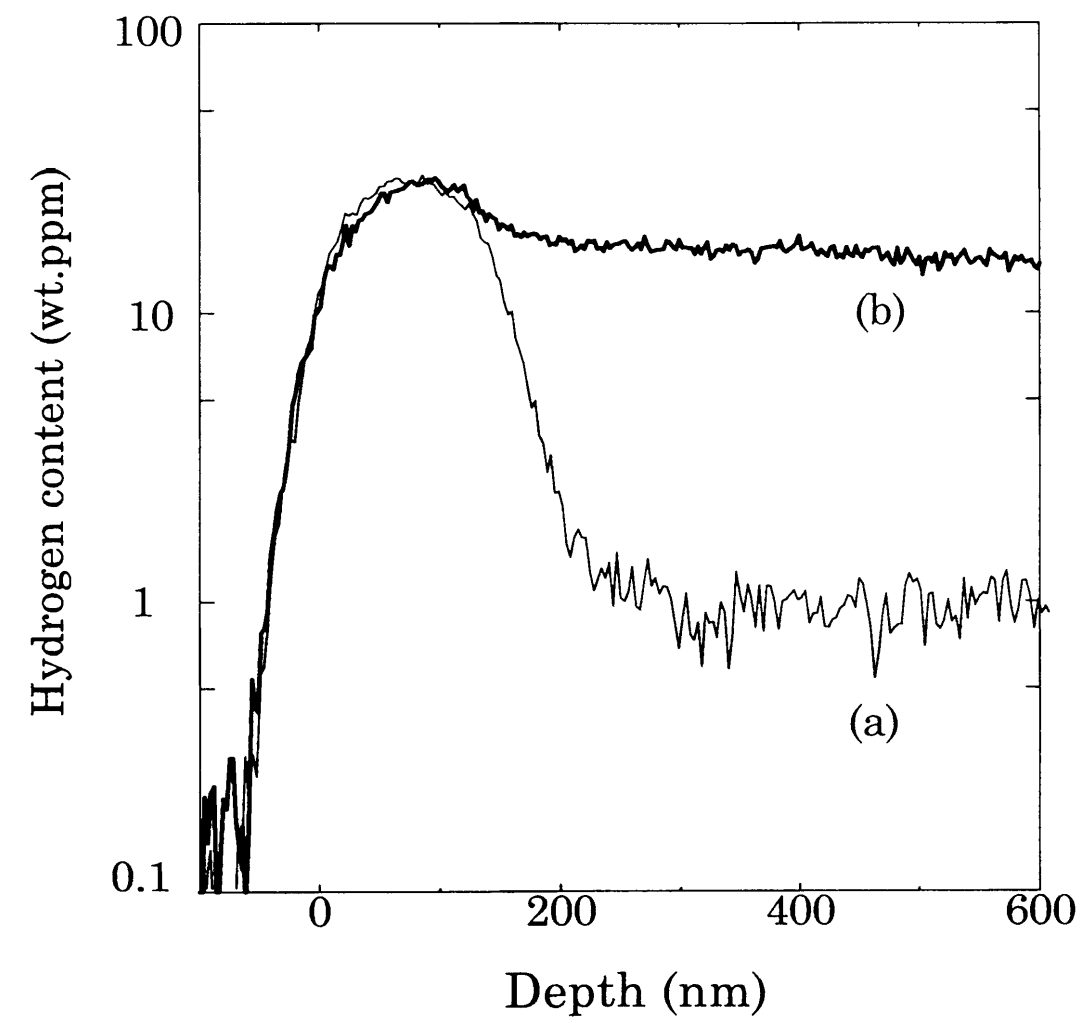


Fig. 3-2-6 Hydrogen depth profiles determined from the ERD spectrum; (a) pure titanium and (b) the specimen nitrided in 60vol.%N<sub>2</sub>-40vol.%H<sub>2</sub> gas mixture

### 3-2-3 まとめ

本節では、標準試料を用いたEPMAによる窒素濃度定量分析により、チタン窒化層中の窒素濃度について調べ、組織、結晶構造との対応関係を明らかにした。また、SIMSによる水素分析では、二次イオンとして $\text{H}^+$ を観測することにより、試料中の水素濃度分布に関する知見を得た。

具体的には、 $\alpha$ -Ti(N)の領域では固溶窒素量に比例して水素濃度が増加するが、 $\delta$ -TiNの領域では窒素濃度に反比例して水素濃度が減少していることが判った。 $\alpha$ 相の領域で、固溶水素濃度が窒素濃度に比例しているのは、水素原子と窒素原子との間に化学的な相互作用が存在するからではないかと考えられる。総括すると、窒化層中の水素濃度分布は、結晶構造や各相の窒素濃度によって影響を受けると考えられる。

ERD 測定では、SIMS では得られない定量的な情報を得た。測定の結果、窒化物層中で最も水素濃度が高い箇所は、15wt. ppm 程度であることが判った。このように、窒素濃度と比較して固溶水素濃度が低かったのは、1673K の高温で窒化が行われたことによると考えられる。チタンと水素が結合して化合物が形成される反応は発熱反応のため、温度上昇に比例して固溶水素濃度が低下することが報告されている[20]。

### § 3-3 窒化層及びボイドの形成過程

#### 3-3-1 はじめに

§ 3-1 と § 3-2 において、熱プラズマの一種であるプラズマジェット法により、高温域で作製したチタン窒化層の組織、構造、組成に関する詳細な知見が得られた。特に、従来のプラズマ窒化及びガス窒化の研究では報告されたことがない、特定の結晶方位面に囲まれたボイドが形成されていることが確認された。

$\delta$ -TiN 領域でのみ観察されたことから、ボイドの形成は、チタン窒化層形成過程と密接な関連があると考えられる。しかし、従来のプラズマ窒化による純チタン表面窒化の研究は熱プラズマに関するものが乏しいため、窒化層形成過程についての知見も極めて限られている。

以上の背景より、本節では熱プラズマ窒化プロセスによる窒化層の形成過程という観点から、ボイドの形成機構の問題について取り組んだ。また、§ 3-2 で試料表面領域における水素濃度が減少していた点に着目し、窒化層の成長と固溶水素濃度変化との関係についても検討を行った。

#### 3-3-2 実験結果

##### (1) 生成相の時間変化

Fig. 3-3-1に、60vol. % $\text{N}_2$ -40vol. % $\text{H}_2$ の条件で窒化した場合の、表面生成相の時間変化について調べた結果を示す。本測定条件では、 $2\theta$  が30～80deg. の範囲の観測領域は、試料表面から4～8 $\mu\text{m}$ 迄の深さとなっている。各々のXRDパターンは、破壊分析であるSIMS測定に供するため、反応時間を変化させて同一条件下で窒化を行った試料について観測を行った結果である。

Fig. 3-3-1(a)の窒化時間20sの試料では、表面層の大部分は $\alpha$ -Ti(N)から構成されているが $\delta$ -TiNも既に形成されていることから、プラズマジェット法による窒化の反応性の高さが示された。 $\epsilon$ -Ti $_2$ Nの回折線は、この時点では観測されなかった。

Fig. 3-3-1(b)に示される窒化時間600sの試料では、表面層の大部分は $\alpha$ -Ti(N)でなく $\delta$ -TiNから構成され、新たに $\epsilon$ -Ti $_2$ Nの回折線も観測されるようになった。

Fig. 2-1の平衡状態図によると、本実験の窒化温度である1673Kでは、 $\epsilon$ 相は熱力学的に安定には存在し得ないことが示されている。従って、Fig. 3-3-1(a)の結果も併せて考察すると、 $\epsilon$ 相は、窒化反応中の $\alpha$ 相から $\delta$ 相に相変化する過程で形成されたのではなく、 $\epsilon$ 相と同じ組成を持つ窒素欠損型の $\delta$ 相が、窒化終了後の冷却過程で相変化したものと考えられる。これまでのTi-N系の生成相に関する研究の中では、1673Kでも $\epsilon$ 相は安定に存在するという結果も報告されてきたが[12]、本研究では、 $\epsilon$ 相の存在する温度領域について、H. A. WriedtとJ. L. Murrayにより編纂されたFig. 2-1の平衡状態図を肯定する結果となっている。

上記の考察に基づきFig. 3-3-1の再検討を行うと、窒化時間20sの試料では $\delta$ 相の形成量自体が非常に少ないために、その一部が相変化して形成される $\epsilon$ 相の体積分率も更に低くなったと推測される。そのため、 $\epsilon$ 相の回折線は観測されなかったのではないかと考えられる。それに対し、窒化時間600sの試料では $\delta$ 相の領域が成長し、 $\delta$ から変化した $\epsilon$ 相の体積分率が十分増加したために、回折線が観測可能となったと考えられる。

Fig. 3-3-1(c)に示される窒化時間3600sの試料では、表面層に占める $\delta$ -TiNの割合は更に高くなり、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nの回折線は観測されない。これは、 $\delta$ 相の厚さが大きくなって、より試料内部に存在する $\epsilon$ 相の領域がXRDの観測範囲外となったことに起因すると考えられる。

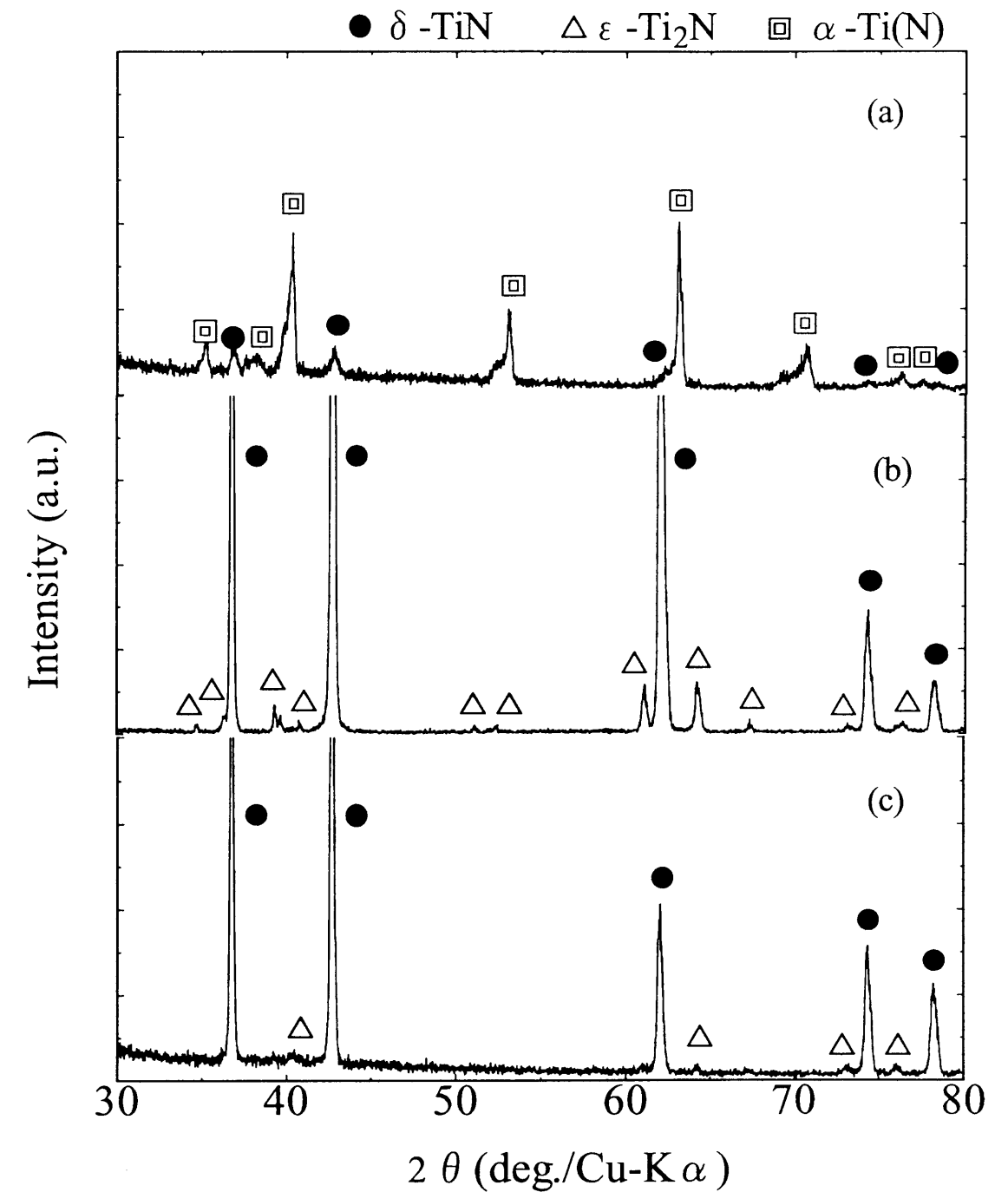


Fig.3-3-1 XRD patterns on the nitrided surface as a function of nitriding time; (a) 20sec, (b) 600sec, and (c) 3600sec

## (2) 窒化層の成長と固溶水素濃度の関係

Fig. 3-2-3のSIMS測定の結果より、試料表面近傍では固溶水素濃度が減少している領域が存在することが明らかになった。この要因を解明すべく、窒化層の形成と固溶水素濃度変化との関係について調べた結果を、Fig. 3-3-2に示す。測定した試料は、60vol.%N<sub>2</sub>-40vol.%H<sub>2</sub>の条件で窒化したもので、Fig. 3-3-1でXRD観測に用いた試料と同一である。

Fig. 3-3-2の結果より、窒化時間の増加、即ち窒化層の成長に伴って固溶水素濃度の減少領域が拡大することが明瞭に示された。このことから、水素は、窒化終了後に表面から漏洩したのではなく、窒化層の成長に伴って固溶限が低下し、反応最中に表面領域から排除されたのではないかと推測される。

固溶水素分布の挙動と、Fig. 3-3-1のXRD測定の結果を比較すると、表面領域における $\delta$ -TiNの体積分率の増加と、水素濃度の減少領域の拡大が対応していることが判る。この結果より、 $\alpha$ 相と比較した場合の $\delta$ 相の固溶水素限の低さが、水素濃度の減少する一因となったのではないかと推測される。例えば、窒化時間20sの試料において、僅かに水素濃度の減少領域が存在しているのは、既に $\delta$ 相が形成されているためと考えられる。また、Fig. 3-3-1(c)の窒化時間3600sの試料では、表面から10 $\mu$ m程度まで $\delta$ 相から構成されており、水素濃度の減少領域もそれに対応している。

更に、表面に近い領域ほど固溶水素量が低いこと、窒化層形成の進展に伴い水素減少領域が拡大すること等を考慮すると、化学量論組成に近い $\delta$ 相ほど固溶水素限が低下するのではないかと考えられる。 $\delta$ -TiNは非常に組成幅の広い不定比化合物として知られており、窒素欠損型の $\delta$ 相の場合、窒素副格子上に空孔が導入されることが報告されている[21]。化学量論組成に近い $\delta$ 相ほど窒素濃度が増加し、結晶格子中の空間充填率が高まるので、物理的な空間と共に固溶水素限も減少するのではないかと推測される。

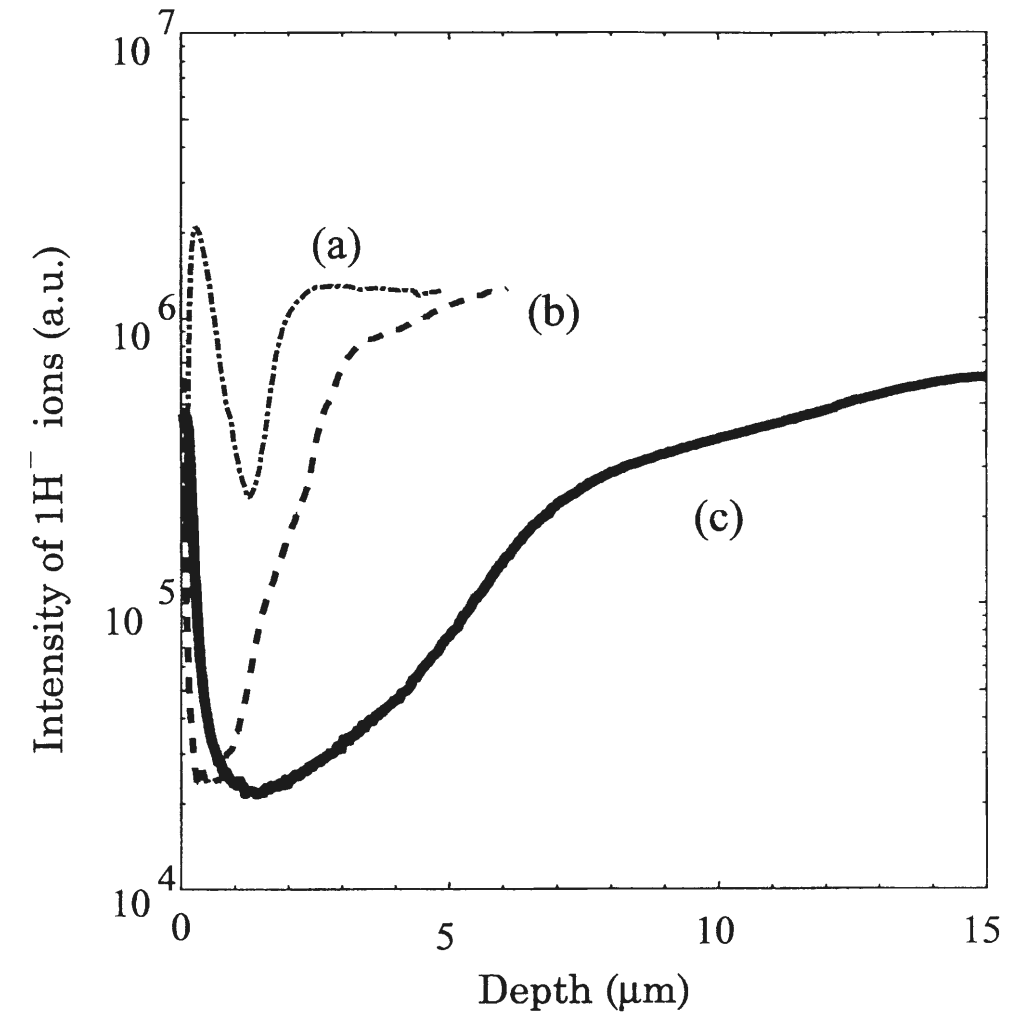


Fig.3-3-2 Hydrogen depth profiles as a function of nitriding time; (a) 20sec, (b) 600sec, and (c) 3600sec



### (3) ボイドの形成過程

Fig. 3-3-3のSEM写真は、60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub>の条件で作成した試料中における、ボイドの形成過程に関して調べた結果である。これらの観察より、窒化層の成長に伴う、ボイドの形成過程が明瞭に示された。

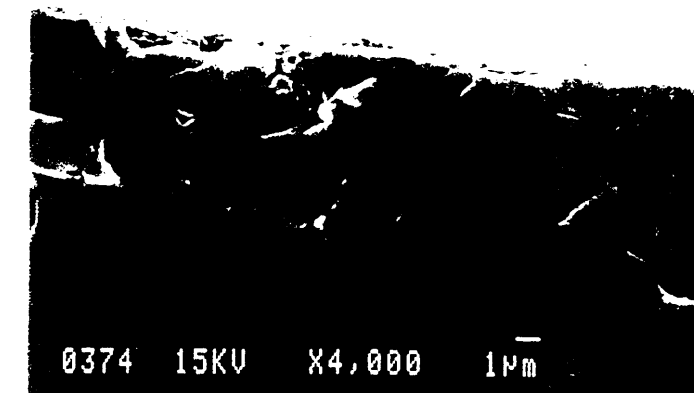
反応初期の窒化時間20sの試料では、Fig. 3-3-3(a)に示されるようにボイドの形成は殆ど観察されなかった。

Fig. 3-3-3(b)に示される窒化時間600sの試料では、ボイドは長さ1 $\mu$ m程度のサイズに成長し、表面から3 $\mu$ mの範囲まで存在することが観察された。また、単位面積当たりのボイド数も、窒化時間20sの試料より増加していた。

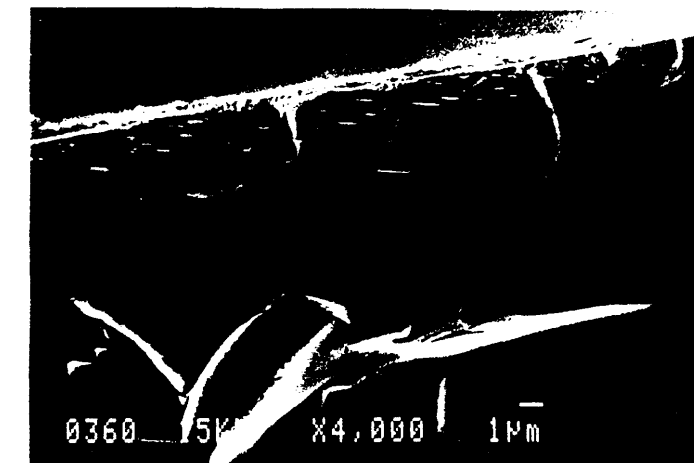
Fig. 3-3-3(c)の窒化時間3600sの試料中では、ボイドのサイズは最大10 $\mu$ m程度まで成長し、存在する領域は表面から約10 $\mu$ mの範囲まで拡大していた。ただし、ボイドのサイズが変化するのは主に長さ方向であり、厚さに関してほとんど変化しない。また、全般的に表面ほど小さく、内部に向かうにつれ大きいサイズのボイドが形成されることが確認された。

上述のボイド形成過程は、Fig. 3-3-1のXRD測定で得られた結晶構造と、Fig. 3-3-2のSIMS測定で得られた固溶水素濃度の時間変化に対応していた。例えば、水素濃度の減少領域は $\delta$ 相の成長とともに拡大していたが、ボイドの形成もそれに対応して変化していた。この結果から、 $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\delta$ 相への相変化の際に過飽和となった水素と、ボイドの形成は密接な関係があることが示唆された。

(a)



(b)



(c)

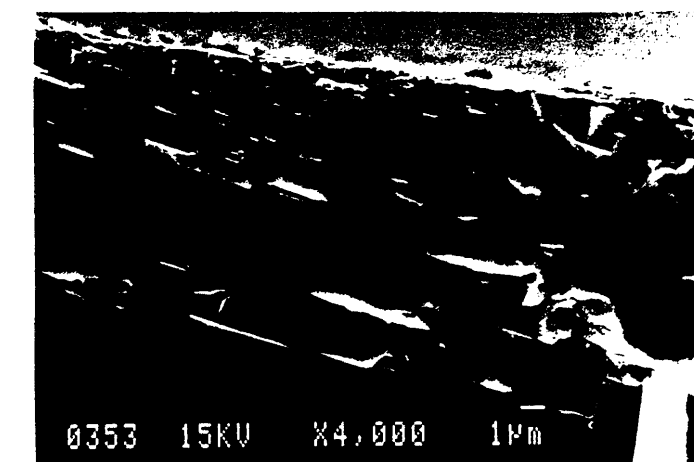


Fig.3-3-3 SEM images showing the growth kinetics of the faceted voids as a function of nitriding time ; (a) 20s, (b) 600s, and (c) 3600s

### 3-3-3 まとめ

窒化層形成過程については、放電の開始から窒化温度である1673Kに達する間に、1155Kでhcp型の $\alpha$ 相からbcc型の $\beta$ 相に相変態し、その後、固溶窒素限を超えた $\beta$ 相から $\alpha$ 相が再び析出したと考えられる。Fig. 3-3-1(a)の結果において、窒化開始20sの試料では既に $\delta$ -TiNの回折線が観測されていることから、 $\delta$ 相は $\alpha \rightarrow \delta$ という過程を経て析出したと判断できる。

Fig. 3-3-1(b)では、1673Kでは存在し得ない $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nの回折線が観測された。この結果より、 $\epsilon$ 相は、窒化反応中に形成されたのではなく、窒化終了後の冷却過程において窒素欠損型の $\delta$ 相から相変化して形成されたものと推測される。従って、§3-1で得られた知見も統合すると、窒化時の試料中には $\delta$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相が存在し、 $\alpha$ 相と $\delta$ 相の割合が増加しながら窒化層の成長が進展し、窒化終了後の冷却過程において、窒素欠損型の $\delta$ 相は $\epsilon$ 相に、 $\beta$ 相は $\alpha$ 相に相変化したと考えられる。

表面層の水素濃度変化についてSIMS測定で調べた結果、 $\alpha \rightarrow \delta$ という過程を経て形成される $\delta$ 相領域の拡大と、水素濃度の減少領域の拡大は対応していることが判明した。この結果は、 $\delta$ 相の方が、 $\alpha$ 相よりも水素固溶限が低い相であることを示唆している。Fig. 3-3-3のSEM観察の結果より、 $\delta$ 相の増加に伴ってボイドの数が増加し、形成されている領域も拡大することが明らかになった。従って、 $\alpha$ 相が $\delta$ 相に相変化した際に過飽和となった水素と、ボイド生成は密接な関係があるのではないかと考えられる。また、 $\delta$ 相の中でも、窒素濃度が高くて化学量論組成に近いほど、水素固溶限が低くなることを示唆する結果が得られた。不定比化合物である $\delta$ -TiNは、化学量論組成に近づくほど結晶格子中の空間充填率が高まるので、物理的な空間と共に固溶水素限も減少するのではないかと推測される。

### §3-4 水素ガス添加による窒化反応の促進

#### 3-4-1 はじめに

プラズマ窒化の際に、水素ガス添加によって反応が促進されることが経験的に知られており、工業的にも広く実施されている。その機構解明の問題については、in-situ測定法で活性種を直接検出して窒化反応への寄与を調べる手法によって、これまでに幾つかの研究が報告されてきた[1,22,23]。しかし、プラズマ-金属界面は非平衡反応系で非常に複雑であるため、反応機構として統一された見解は依然として確立されていない。

また、従来の研究は、DCグロー放電等の低温プラズマを利用した窒化反応を対象としたものが殆どで[1-4, 22, 23]、熱プラズマ窒化プロセスに関する報告は極めて乏しい[5, 6]。熱プラズマは、低温プラズマとは放電様式が異なるので[7]、生成される活性種の種類、量も当然異なってくる。従って、プラズマ窒化反応過程も、従来の低温プラズマ窒化とは異なる場合があると予想されるので、別個な現象として再検討する必要がある。

本節では、以上の観点から、熱プラズマの一種であるプラズマジェット法によって、窒素-水素ガス混合比を変化させて純チタンの窒化を行い、形成された窒化層の材料学的な評価と、発光分光法によるプラズマ中の活性種のin-situ観測を行った。試料中の固溶水素の検出についてはSIMSを利用し、ERDによって定量的な情報を補った。以上の実験結果を比較検討し、熱プラズマ窒化プロセスにおける水素の役割について考察を行った。

#### 3-4-2 実験結果

##### (1) 厚膜部形成の原料ガス混合比依存性

Fig. 3-4-1に、窒素-水素原料ガス混合比の違いによる窒化の反応性、すなわち厚膜部の厚さ変化について調べた結果を示す。窒化時間は1800sで、厚膜部の厚さは、光学顕微鏡写真より求めた。その結果、水素混合比が40~50vol.%の時に最も厚い厚膜が形成され、それ以上混合比を増加させると窒化層の成長は低下することが明瞭に示された。

### (2) 窒化層硬度の原料ガス混合比依存性

Fig. 3-4-2(a)と(b)に、水素添加による窒化層成長の促進効果について調べるため、窒化時間3600sの試料の厚膜部と拡散層における硬度測定を行なった結果を示す。厚膜部の最表面に関しては、脆いため硬度測定できなかった。また、厚膜部の厚さは、Fig. 3-1-6で得られた結果より、試料表面から硬度が明らかに低下している箇所までの範囲と判断できる。

Fig. 3-4-2(a)の結果より、60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub>のガス混合比の時に作成した厚膜が最も厚く、窒化反応が促進されることが硬度測定においても明瞭に示された。拡散層では、 $\alpha$ -Tiの格子間に侵入する窒素の固溶強化により、窒素濃度に比例して硬度も高くなることが報告されている[12]ので、Fig. 3-4-2(b)の場合、窒化前の硬度300mHv程度となっている深さまで、窒素が拡散していることになる。従って、拡散層においても、60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub>の条件のときに最も試料内部まで窒素原子が拡散し、窒化反応が促進されていることが判明した。

### (3) 生成相の原料ガス混合比依存性

次に、試料表面に形成される相の原料ガス混合比依存性について、XRDを用いて調べた結果をFig. 3-4-3に示す。各々の試料の窒化時間は、全て1800secである。この結果、厚膜部表面は主に $\delta$ -TiNが形成され、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nもわずかに観測されたが、ガス混合比の変化による生成物の違いは認められなかった。従って、厚膜部の成長の促進については主に $\alpha$ -Ti(N)の厚さが増加したものを考えられる。また、各々のXRDパターンにおいて、 $\delta$ 相の回折線の相対強度比が異なっているのは、十分に微細な結晶粒から構成されていないために、粉末XRD観測法にとって理想的な観測条件とならなかったことによると考えられる。

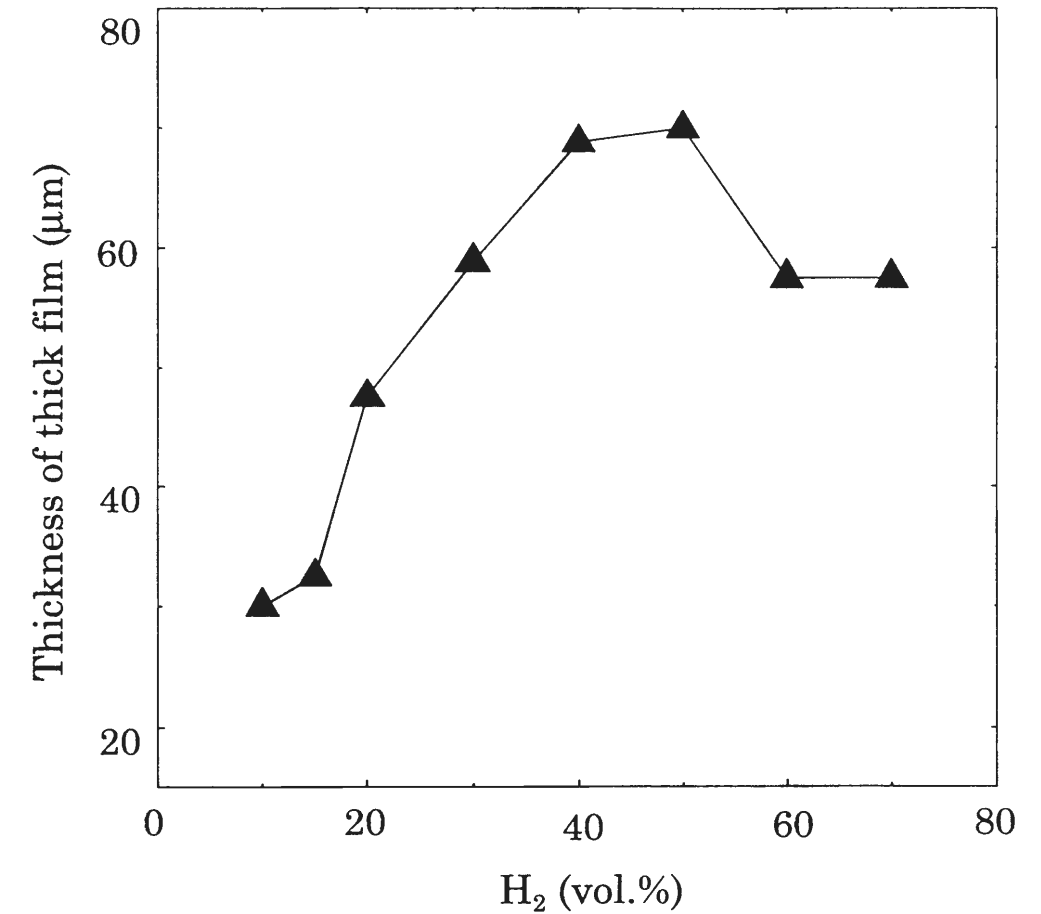


Fig.3-4-1 Thickness of thick film as a function of H<sub>2</sub> concentration in a N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas mixture

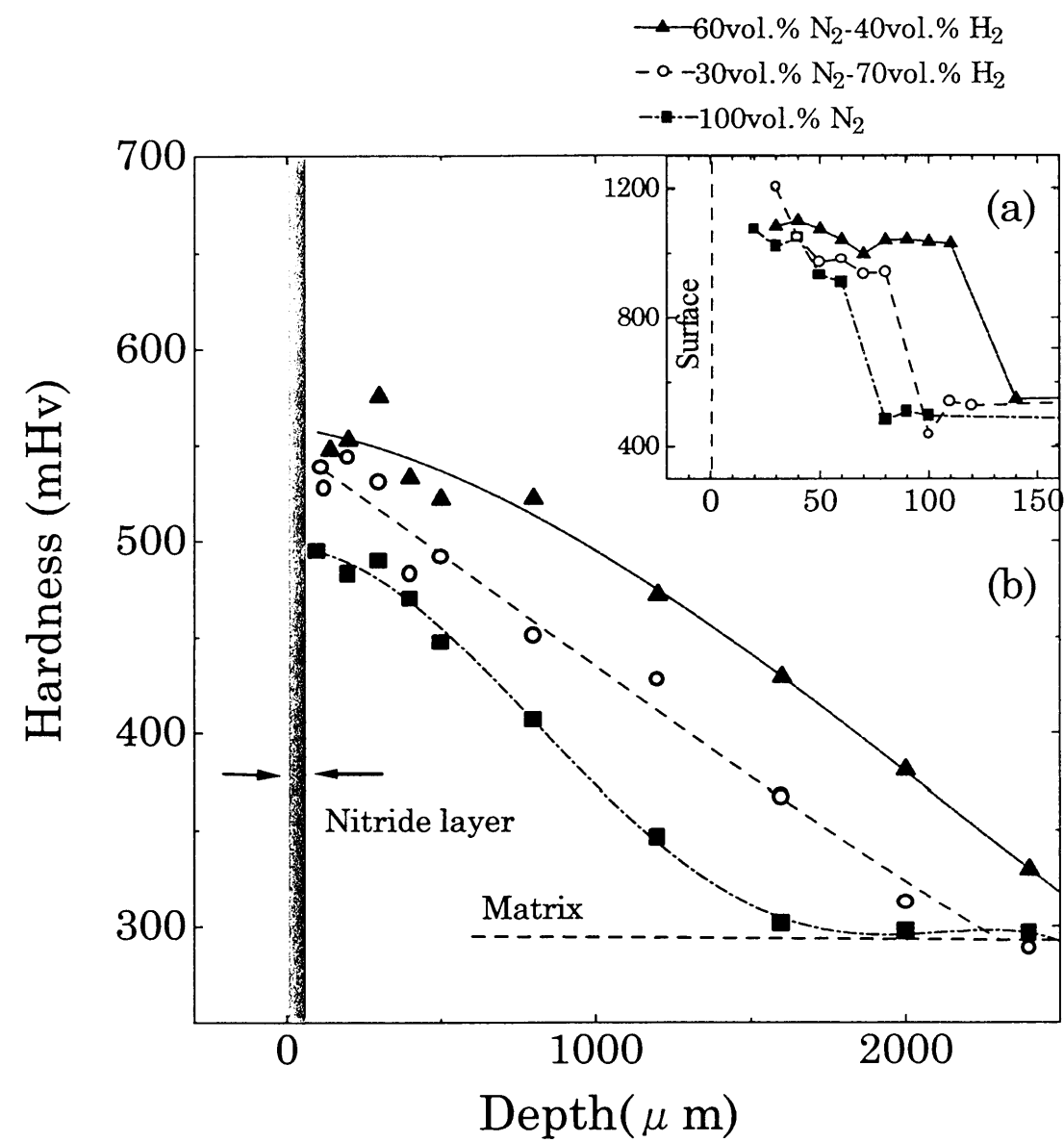


Fig.3-4-2 Hardness profiles for the cross section of (a) the thick film and (b) the diffusion layer as a function of  $\text{H}_2$  concentration in a  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  gas mixture

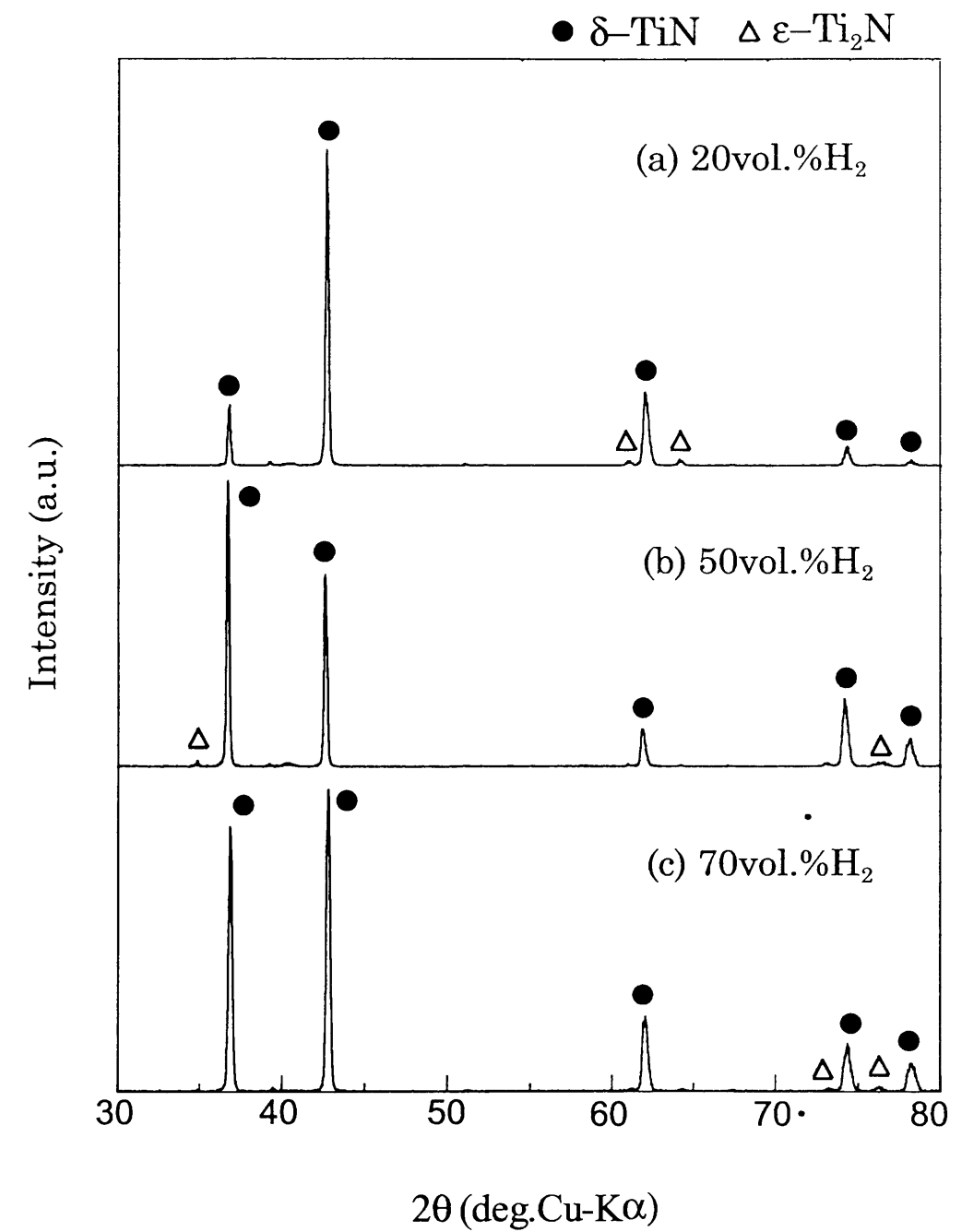


Fig. 3-4-3 XRD patterns on the specimen surface as a function of  $\text{H}_2$  concentration in a  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  gas mixture

#### (4) 水素添加による表面組織形態の変化

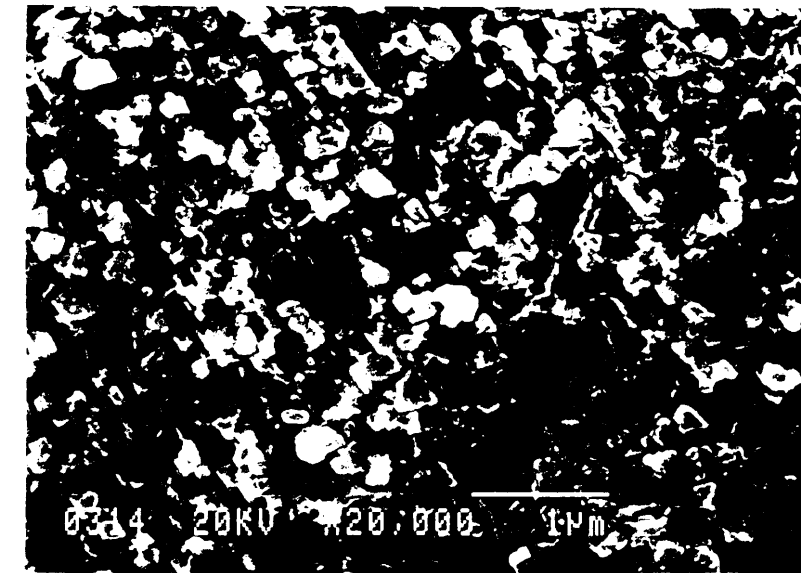
Fig. 3-4-4は、水素ガス添加の有無の場合における試料表面組織の変化について、SEMで観察した結果である。この写真より、純窒素ガスのみでプラズマ窒化した場合、試料表面はサイコロのような角張った形状をしているが、水素ガスを添加した場合は、不定形な網の目のような形状が観察された。試料表面における生成相はともに $\delta$ -TiNであるが、観察される組織形態は異なっていた。

#### (5) 固溶水素濃度の原料ガス混合比依存性

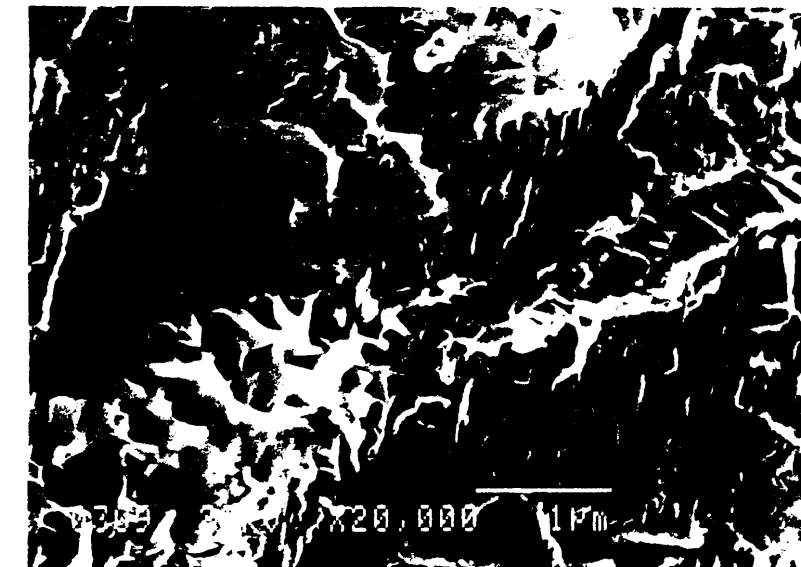
Fig. 3-4-5に、窒化時間3600sで、異なる原料ガス混合比でプラズマ窒化した試料中の、固溶水素濃度の変化についてSIMSによって調べた結果を示す。図中、比較のために挿入した純Tiの曲線は、プラズマ窒化されていない試料の固溶水素を、同様に測定した結果である。試料表面から6 $\mu$ mの位置において一定値となっているので、バルクの水素濃度であると見なした。

Fig. 3-2-3の結果と同様、プラズマ窒化した全ての試料において表面ほど水素濃度が低くなっているのは、 $\delta$ -TiNが形成されていることによると考えられる。この領域を除外し、最も水素濃度が高くなっている部分、即ち厚膜部の $\alpha$ -Ti(N)の領域で比較すると、窒化した試料中の固溶水素濃度は、原料ガス中の水素分圧に比例して単調増加していることが明らかになった。また、純窒素ガスのみで窒化した試料中にも、純チタン中に固溶している水素濃度よりも高い値が観測されていた。これは、窒化の際に残留雰囲気として残っていた水蒸気等がプラズマ中で電離されて生じた水素が、試料中に吸収されたのではないかと考えられる。

Fig. 3-4-5のグラフ上に記入している水素濃度の定量値は、Fig. 3-2-6のERD測定によって得られた結果で、窒化層中の水素濃度分布の概略について見積もることが出来る。このグラフより、各々の試料中に固溶している水素濃度は15wt. ppm前後であり、微量であることを考慮すると原料ガス混合比の影響は僅かであると言える。



(a)



(b)

Fig.3-4-4 SEM images on the surface of specimen nitrided in (a) pure N<sub>2</sub> gas and (b) 30vol.%N<sub>2</sub>-70vol.%H<sub>2</sub> gas

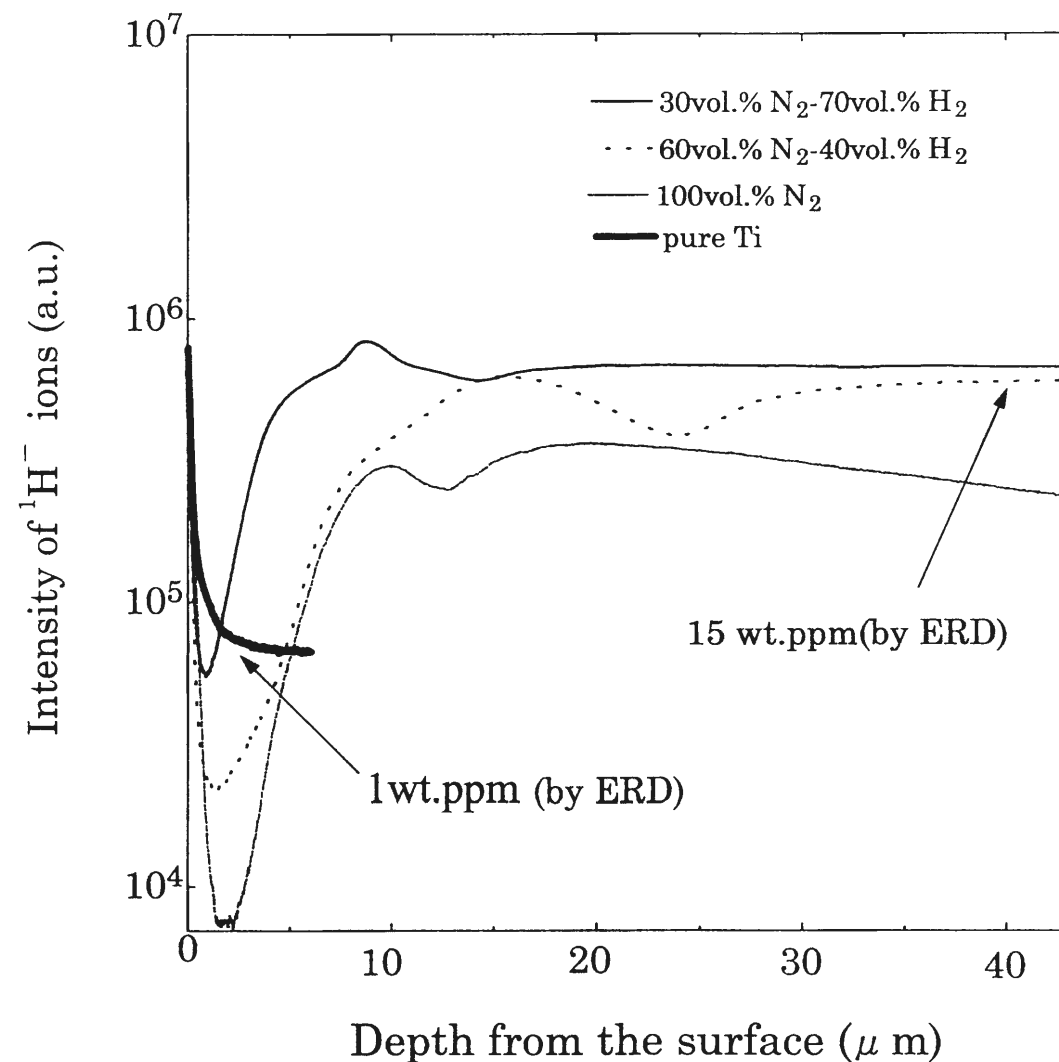


Fig.3-4-5 SIMS depth profiles of hydrogen in the nitrified specimen as a function of  $H_2$  concentration in a  $N_2$ - $H_2$  gas mixture

#### (6) プラズマ中の活性種生成に及ぼす水素ガス添加の影響

最初に、窒素ガス流量一定条件下で、水素添加前後のプラズマ中に生成された活性種の変化について調べた。Fig. 3-4-6は、それぞれ(a) 窒素ガス8  $l/m$ のみ、(b) 窒素ガス8  $l/m$ と水素ガス2  $l/m$ の混合ガスプラズマ中において発光分光測定を行なった結果である。

Fig. 3-4-6(a)に示される通り、純窒素ガスプラズマ中では、主に $N_2$ ラジカルのバンドスペクトルが観測され、 $N$ ラジカルの線スペクトルもわずかに観測された。従って、純窒素プラズマによる窒化の反応過程では、試料表面直上では、解離も電離もしていない中性励起種である $N_2$ ラジカルが最も多く存在し、窒化反応に寄与する活性種であると考えられる。

Fig. 3-4-6(b)は、純窒素ガスプラズマに水素ガスを添加した際に、生成される活性種の変化について調べたものである。この結果より、 $NH$ ラジカルと $H$ ラジカルのスペクトルが新たに観測されていることが判る。それに対して、 $N_2$ ラジカルと $N$ ラジカルの生成は水素添加によってほとんど抑制されていることが明らかになった。この事実より、水素添加後のプラズマ中では、 $N_2$ 、 $N$ ラジカルよりも、新たに生成された $NH$ 、 $H$ ラジカルの方が窒化反応に対する寄与が大きいのではないかと考えられる。Table 3-1に、観測された活性種のそれぞれの波長及び遷移状態をまとめた[24, 25]。なお、Fig. 3-4-6の中で、Table 3-1に波長が記載されていないものは、 $Ar$ のスペクトルである。

Fig. 3-4-7に、プラズマ中で観測された各活性種の、原料ガス混合比依存性について示す。それぞれ(a) $N_2$ 、(b) $NH$ 、(c) $H$ ラジカルの発光強度の変化について調べた結果である。まず、窒素のみの活性種である $N_2$ ラジカルの発光強度については、原料ガス中の水素分圧の増加に反比例、つまり窒素分圧の減少に比例して単調減少していた。これは、 $N_2$ ラジカルの原料となる窒素ガスの供給量が減少することが要因と考えられる。同様に、 $H$ ラジカルについても、水素分圧の増加に比例して単調増加していた。一方、 $NH$ ラジカルの発光強度は、原料ガス中の水素混合比が30~40vol. % $H_2$ の条件の時に最大であり、水素混合比が最適の条件より、高くても低くても発光強度は減少していた。

Fig. 3-4-6の結果より、純窒素ガスプラズマの場合には、 $N_2$ ラジカルが窒化反応

において最も重要な役割を果たす活性種であると考えられる。しかし、 $N_2$ ラジカルの発光強度は、水素添加によって大幅に減少し、そのまま水素分圧の増加に比例して単調減少していることから、窒化反応に対する寄与の割合は低下すると考えられる。それに対して、NHラジカルの発光強度はある程度水素ガスを添加した条件で増加しており、Fig. 3-4-1で示した厚膜のガス混合比依存性とも対応していることから、窒化反応において重要な活性種ではないかと考えられる。

Table 3-1 Electronic transitions observed in the emission spectra of plasma

Species	$\lambda$ (nm)	Transition
H	656.3	Balmer series( $\alpha$ )
	486.1	( $\beta$ )
	434.0	( $\gamma$ )
N	746.8	$2p^23p \rightarrow 2p^23s$
$N_2$	503~1051	$B^3\Pi-A^3\Pi$ (1st positive)
	281~498	$C^3\Pi-B^3\Pi$ (2nd positive)
NH	336.0	$A^3\Pi-X^3\Sigma$

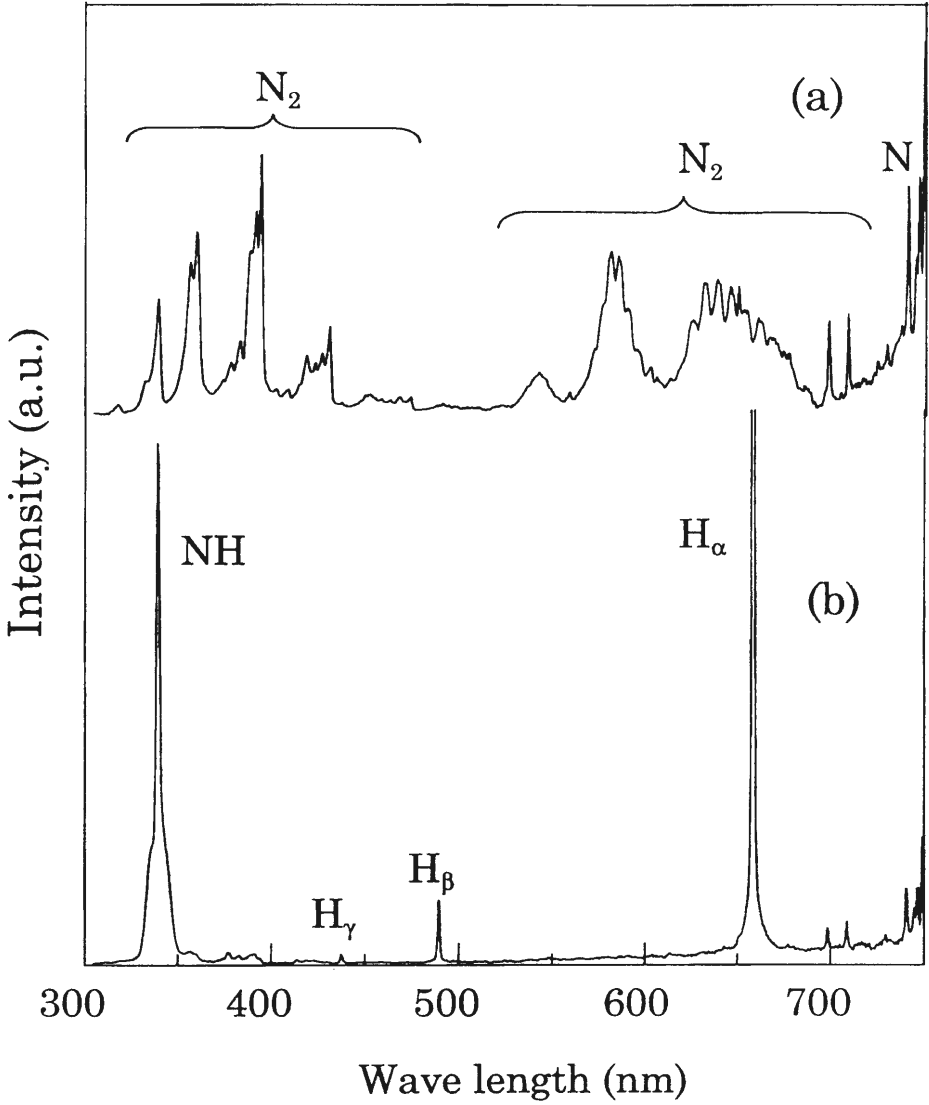


Fig.3-4-6 Observed emission spectra of plasma gases; (a) pure  $N_2$  gas and (b) 60vol.% $N_2$ -40vol.% $H_2$  gas mixture

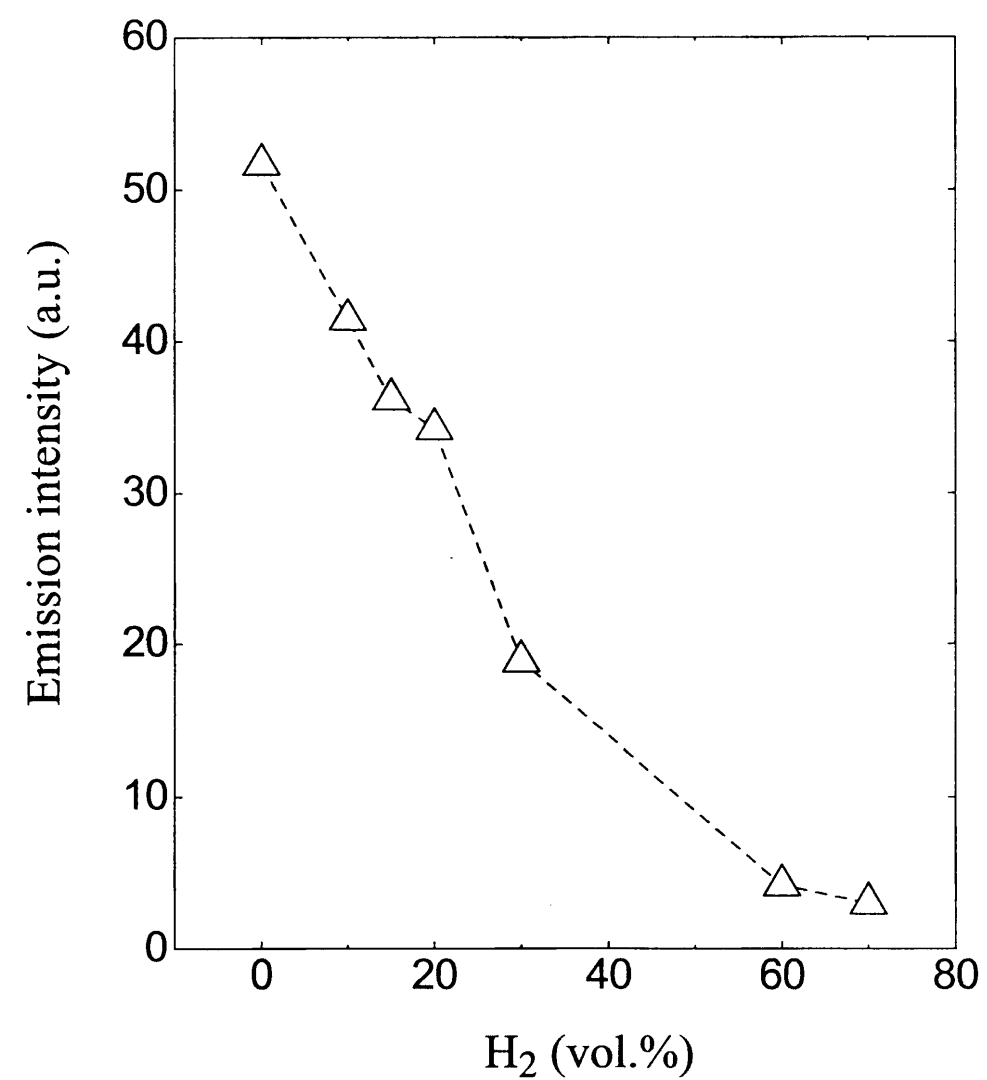


Fig. 3-4-7(a) Emission intensity of  $N_2$  radical as a function of  $H_2$  concentration in a  $N_2$ - $H_2$  gas mixture

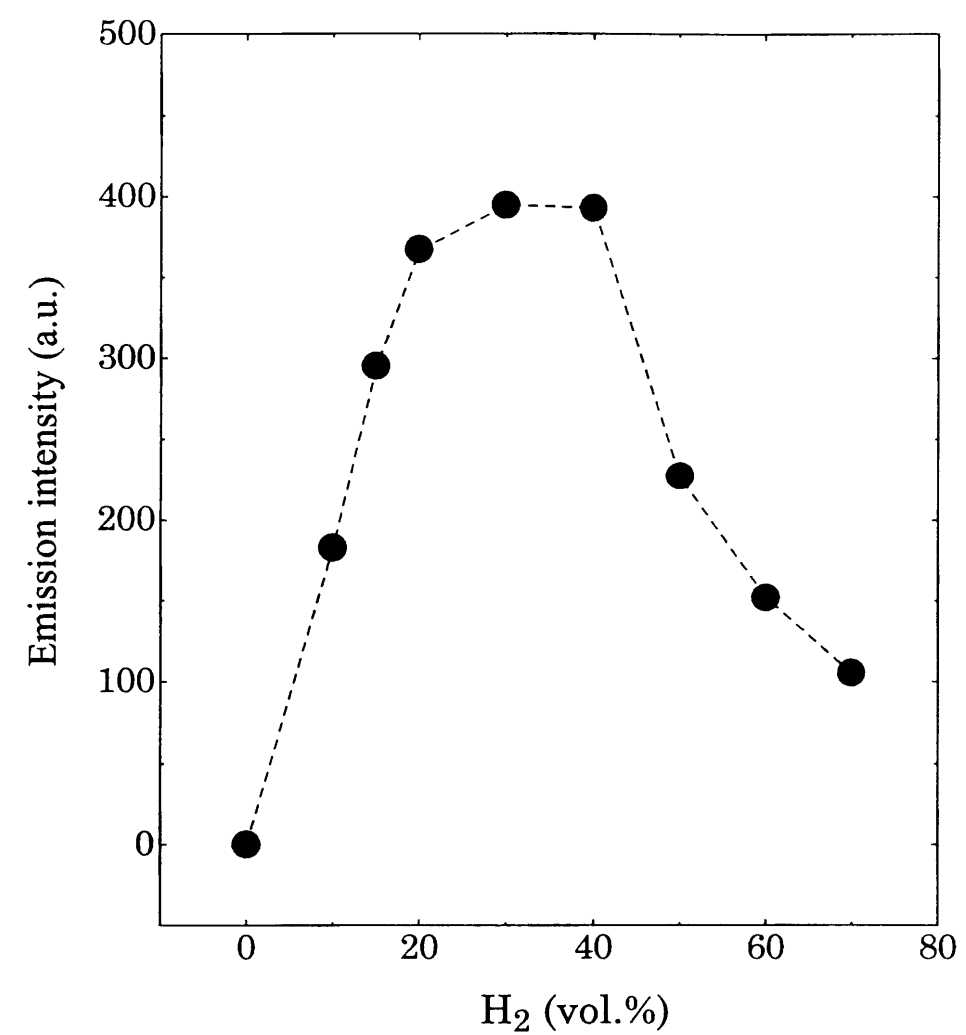


Fig.3-4-7(b) Emission intensity of  $NH$  radical as a function of  $H_2$  concentration in a  $N_2$ - $H_2$  gas mixture



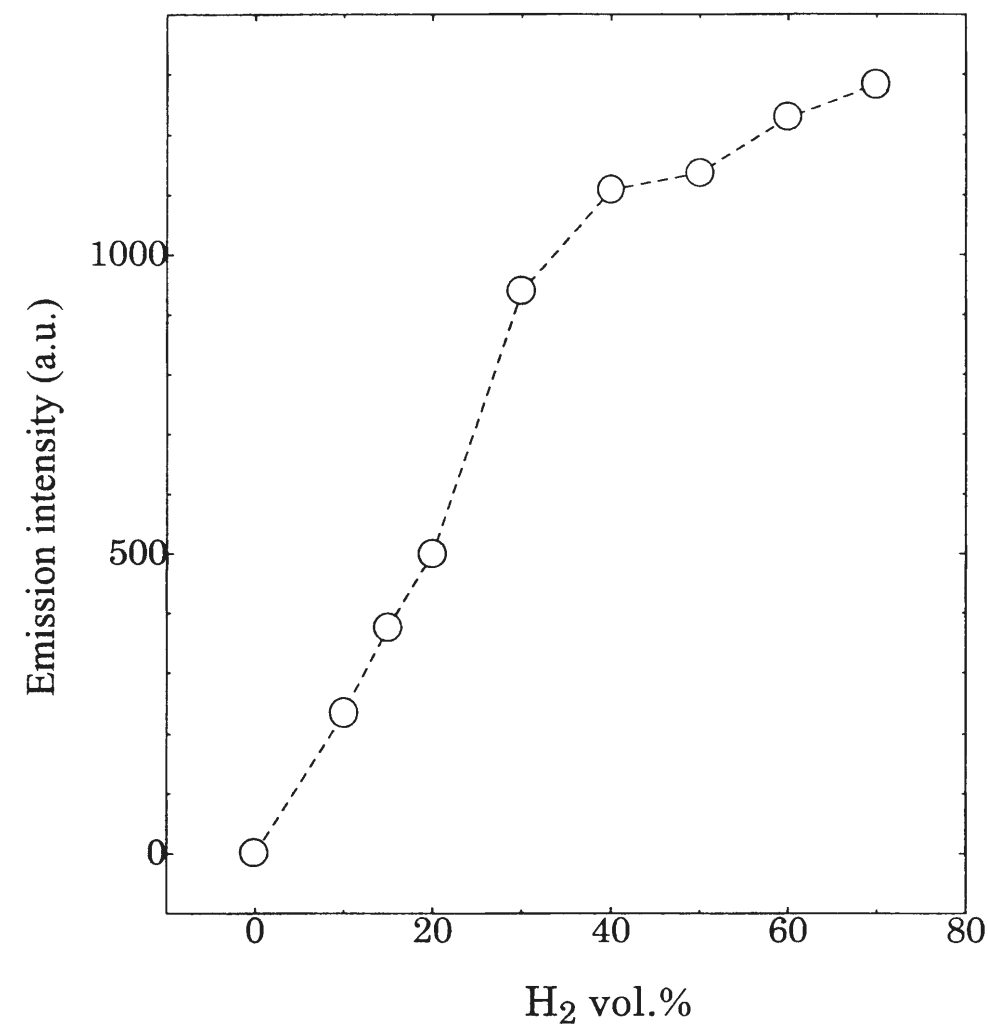


Fig.3-4-7(c) Emission intensity of H radical as a function of H<sub>2</sub> concentration in a N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas mixture

### 3-4-3 まとめ

原料ガス混合比を変化させて窒化を行った結果、水素混合比が40～50vol.%の時に、最も窒化層が成長していることが確認された。60vol.%N<sub>2</sub>-40vol.%H<sub>2</sub>の条件の場合、100vol.%N<sub>2</sub>の条件より窒素分圧が低いにも関わらず窒化層が最も成長していることが判った。従って、熱プラズマ窒化プロセスにおいても、水素ガス添加による窒化反応促進効果が実験的に明瞭に示されたと言える。窒化層中の固溶水素濃度は、原料ガス中の水素分圧に比例して増加していたが、15wt. ppm程度と微量であって大差ないことから、窒素原子の拡散等に与えた影響は低いのではないかと考えられる。

試料表面直上においてプラズマジェットの分光測定を行った結果、純窒素ガスプラズマ中では活性種としてN<sub>2</sub>、Nラジカルが観測された。窒素-水素混合ガスプラズマ中ではN<sub>2</sub>、Nラジカルの生成が抑制される代わりに、NH、Hラジカルが観測された。従って、水素ガスが添加された場合、N<sub>2</sub>、Nラジカルの窒化反応に対する寄与は低下すると考えられる。

各活性種の原料ガス混合比依存性について調べた結果、水素混合比の増加と共に、N<sub>2</sub>、Nラジカルの発光強度は単調減少し、Hラジカルは単調増加していた。NHラジカルに関しては、水素混合比が20～30vol.%の時に発光強度が最大となっていた。このように、NHラジカルの変化は、窒化層の成長の原料ガス比依存性は対応していたことから、水素添加による窒化反応の促進に対して重要な役割を果たす活性種であると判断できる。

## 参考文献

- [1] O. Matsumoto, M. Konuma, and Y. Kanzaki, Nitriding of titanium in a r.f. discharge II : Effect of the addition of hydrogen to nitrogen on nitriding, J. Less-Common Met., 84(1982)157-163
- [2] K. T. RIE and Th. Lampe: J. Materials Sci. and Engineering, 69(1985) 473-481
- [3] T. Bacci, G. Pradelli, B. Tesi, C. Gianoglio, and C. Badini, Surface engineering and chemical characterization in ion-nitrided titanium and titanium alloys, J. Mater. Sci., 25(1990)4309-4314
- [4] H. Kuwahara and S. Kikuchi, Proc. BEAMS, (1990)169
- [5] A. Kobayashi, Surface Nitridation of titanium metal by means of a gas tunnel type plasma jet, J. Mater. Eng. And Performance, 5(1996)373-380
- [6] 田原弘一, 吉川孝雄, 低圧環境下における超音速プラズマジェットのパラズマ状態とそのチタン窒化への応用, 日本金属学会誌, 63(1999)34-40
- [7] A. Von Engel(山本賢三監訳), プラズマ工学の基礎, オーム社, (1985)25
- [8] 山本学, 村山精一, プラズマの分光計測, 学会出版センター, (1995)
- [9] M. K. Koul and J. F. Breedis, Phase transformation in  $\beta$  isomorphous titanium alloys, Acta Metall., 18(1970)579-588
- [10] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson and H. T. G. Hentzell, Thin Solid Films, 105(1983)367
- [11] 日本工業規格 : 鉄鋼の窒化層深さ測定法, G 0562, 1993
- [12] J. -P. Bars, E. Etchessahar, and J. Debuigne, Kinetic diffusional and morphological study of the nitriding of titanium by nitrogen at high temperature: Mechanical and structural properties of  $\alpha$  solid solution Ti-nitrogen, J. Less-Common Met., 52(1977)51-76
- [13] W. Lengauer, J. Bauer, A. Guillou, D. Ansel, J. -P. Bars, M. Bohn, E. Etchessahar, J. Debuigne, and P. Ettmayer, WDS-EPMA nitrogen profile determination in TiN/Ti diffusion couples using homotypic standard materials, Mikrochim. Acta, 107(1992)303-310
- [14] 日本表面科学会編, 二次イオン質量分析法, 丸善株式会社, 1999

- [15] R. Bastasz, Determination of hydrogen concentration profiles in titanium using SIMS, J. Vac. Sci. Technol. A, 3(1985)1363-1366
- [16] J. C. Barbour and B. L. Doyle, Handbook of modern ion beam materials analysis, MRS, Pittsburgh, 1995.
- [17] H. Kajioka, T. Shimizu, K. Marushita, Y. Otsuji, and Y. Kawashino, Bulletin of the West Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute, (1987)50
- [18] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, Pergamon Press, New York, 1985.
- [19] F. Schiettekatte and G. G. Ross, ERD spectrum to depth profile conversion program for Windows, Proceeding of the 14th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, AIP Press, New York, 1997, pp.711-714.
- [20] 深井有, 田中一秀, 内田裕久, 水素と金属, 内田老鶴圃, 1998
- [21] J. Hojo, O. Iwamoto, Y. Maruyama, and A. Kato, Defect structure, thermal and electrical properties of Ti nitride and V nitride powders, J. Less-Common Met., 53(1977)265-276
- [22] Hudis M., Study of ion-nitriding, J. Appl. Phys., 44(1972)1489-1496.
- [23] Tibbets G.G., Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding", J. Appl. Phys., 45(1974)5072-5073
- [24] Wiese W.L., Smith M.W. and Glenmon B.M., Atomic Transition Probabilities Vol. I Hydrogen through Neon, NSRD-NBS4 U.S. Govt. Printing Office, Washinton D.C., 1966.
- [25] Pearse R. W. B. and Gaydon A. G., The identification of Molecular Spectrum, Chapman and Hall, London, 1976.

## 第4章 考察

#### §4-1 はじめに

前章までに、熱プラズマの一種であるプラズマジェット法を用いた純チタンの窒化に関する実験成果を示し、§3-1 において形成された窒化層の組織、結晶構造に関する特徴、§3-2 では組成分析、§3-3 では窒化層及びボイドの形成過程に関する知見を得た。また、§3-4 では窒化反応促進に及ぼす水素ガス添加の影響についての検討を行い、プラズマ中の活性種の挙動についての知見を得ることが出来た。

従来のプラズマ窒化に関する研究では、低温プラズマを用いた例がほとんどであるため[1～3]、高温域において形成される窒化層に関する知見は乏しく、形成過程についても詳細は殆ど明らかになっていない。また、本研究で見出された特定の結晶方位面に囲まれたボイドについては他の報告がほとんどないため、形成機構に関する知見は皆無に等しい。ボイドの形成は、窒化層の形成過程と密接な関連があると考えられるので、詳細な検討を行う必要があると考えられる。

プラズマ中の活性種が窒化層形成に対して及ぼす影響についても、熱プラズマ窒化プロセスに関して検討された例は、著者の知る限り見当たらない。熱プラズマ中で形成される活性種の種類や生成割合は、低温プラズマとは異なるので[4]、それに対応して窒化反応過程も若干異なってくる。また、従来の研究でしばしば議論され、結論が着いているとは言い難い窒化反応における水素の役割についても[5, 6]、熱プラズマ窒化プロセスの場合では再検討を行う必要があると考えられる。

以上の背景から、本章では、熱プラズマの一種であるプラズマジェット法による実験から得られた成果を統合することにより、チタン窒化層の形成及びそれに伴うボイドの形成過程に関する考察と、水素ガス添加による窒化反応促進の効果に関する考察を展開した。

#### §4-2 チタン窒化層の形成過程

本研究では、形成されたチタン窒化層の組織、構造に関して、§3-1 で窒化層の深さ方向に対する結晶構造と組織変化について、§3-3 で試料表面に形成される相の経時変化について調べた。本節のチタン窒化層の形成過程に関する考察は、これらの実験事実と Fig. 2-1 に示した平衡状態図に基づいている。Ti-N 系の平衡状態図は～35at. %N 前後の範囲における準安定相の取り扱い等について明確でない部分が存在するが[7]、本研究ではその中でも最も信頼できると考えられる H. A. Wriedt と J. L. Murray の編纂による平衡状態図[8]を採用した。

最初に、本研究の実験結果より得られた、熱プラズマ法による純チタンの窒化に関する知見についての整理を行う。形成されたチタン窒化層の、深さ方向に対する結晶構造について調べた Fig. 3-1-4 の結果より、表面から順番に厚膜部が  $\delta$ -TiN、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N、 $\alpha$ -Ti(N)、拡散層は  $\alpha$ -Ti(N) から構成されていることが示された。この結果と、Fig. 3-1-2 の断面組織観察の結果を対応させると、 $\delta$  相や  $\epsilon$  相のような化合物は厚膜部の表面から数十  $\mu$ m までの領域までであり、厚膜部の残りの大部分はガラス状の破面形態を呈している  $\alpha$  相であることが判った。

針状組織が形成されていた拡散層も同様に  $\alpha$  相であり、厚膜部の  $\alpha$  相領域とは組織形態が全く異なることから、両者の形成過程は別であることが示唆される。また、Fig. 2-1 の平衡状態図が示すところによると、本研究の窒化温度である 1673K では安定には存在し得ないが、Fig. 3-1-4 の結果では  $\epsilon$  相の存在が確認されている。

§3-1 の結果より明らかになった問題点の中で、厚膜部の  $\alpha$ -Ti(N) 領域と拡散層の  $\alpha$ -Ti(N) 領域との組織的な差異の成因については、以下のように考えた。Fig. 2-1 の平衡状態図によると、本実験の窒化温度である 1673K に到達する過程の 1155K において、常温相である hcp 型の  $\alpha$  相から bcc 型の  $\beta$  相に相変態する。チタンにとって窒素は  $\alpha$  安定化元素であるので、固溶窒素濃度が増大して約 4at. %N を超えると、 $\beta$  相内から再び  $\alpha$  相が析出して成長する。この  $\beta$  相内から

再析出したのが厚膜部の  $\alpha$  相領域で、窒化時に  $\beta$  相の窒素固溶体だった領域が、窒化反応終了後に冷却されて再び  $\alpha$  相に相変態したのが拡散層であると考えられる。実験的証拠として、Fig. 3-2-2 の結果より拡散層の窒素濃度は 4at. %N 以下であることが判明しており、その場合で且つ 1673K の反応温度では、平衡状態図より  $\beta$  相が安定相である事が示される。

従って、拡散層において観察された針状組織は、窒化反応終了後に  $\beta$  相から  $\alpha$  相にマルテンサイト変態した結果、形成されたものと考えられる。チタンの場合、冷却されて  $\beta$  相から  $\alpha$  相に変化する際にマルテンサイト変態することが、M. K. Koul 等の報告によって既に知られている[9]。本研究と同様の純チタンの窒化研究である、J. -P. Bars 等のガス窒化[10]、E. Metin 等のプラズマ窒化[11]の研究においても、 $\beta$  相から  $\alpha$  相に相変態した領域では針状組織が形成されることが報告されている。

§3-1 の構造同定と組織観察の結果より明らかになった、もう一つの問題点である  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N の形成過程については、試料表面に形成される相の経時変化について調べた Fig. 3-3-1(a)～(c)の結果を参照した。

Fig. 3-3-1 の結果より、極反応初期の窒化時間 20s の試料では、表面に既に  $\delta$ -TiN の形成が認められたが、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N の回折線は観測されなかった。このことより、 $\delta$  相は  $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta$  という過程を経て形成されるのではなく、 $\alpha$  相内から直接析出することが示唆される。 $\epsilon$  相の回折線は、次の窒化時間 600s の試料においてようやく明確に確認できるようになるが、更に時間が経過して 3600s となると再び減少した。

上記の実験結果より、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N の形成要因として、窒化終了後の冷却過程において  $\epsilon$  相と同じ組成である～33at. %N の窒素欠損型の  $\delta$ -TiN から析出することが、最も可能性が高いと考えられる。例えば、窒化時間 20s の試料で  $\epsilon$  相が観測されなかったのは、 $\delta$  相の形成される量が少ないために、その中の窒素欠損型の部分から形成される  $\epsilon$  相の体積分率が更に低くなって、XRD 観測の検出限界以下となったことが原因と考えられる。また、窒化時間 3600s の試料で再び  $\epsilon$  相の回折線が減少するのは、形成される  $\epsilon$  相の体積分率が減少するからではなく、 $\delta$  相の領

域が厚く成長したために、その下部に形成される  $\epsilon$  相の領域が X 線の浸透深さ ( $6 \sim 8 \mu\text{m}$ ) 以下となったことによると考えられる。

Fig. 2-1 の平衡状態図によると、冷却された  $\alpha$  相内から  $\epsilon$  相が析出して、 $\epsilon$  相と  $\alpha$  相の二相混合領域が形成される可能性も示されるが、Fig. 3-1-4 の結果では、そのような領域は確認されていない。 $\alpha$  相内から  $\epsilon$  相が析出されることと、 $\delta$  相内から析出される場合とで大きく異なる点は、 $\epsilon$  相と同一組成であるか否かにある。即ち、 $\alpha$  相から組成の異なる  $\epsilon$  相が析出する場合は、最初に  $\epsilon$  相の核が発生し、周囲からその核に対して窒素原子が長距離の拡散をする必要がある[12]。それに対して、 $\delta$  相から  $\epsilon$  相が析出する場合は、組成が同一なので結晶構造の変化に伴う原子の再配置のみを要する。従って、窒化反応終了後に速やかに冷却された試料では、拡散に要する時間が不足するために、 $\alpha$  相内から  $\epsilon$  相が析出した領域を確認できなかったのではないかと推測される。

1673K 前後の高温における純チタン窒化層の形成に関する詳細な研究は、J.-P. Bars 等によって報告されており[13]、ガス窒化による彼らの実験によって形成されたチタン窒化層の組織形態、相の構成は、本研究で得られた窒化層の形態とほぼ同様であった。彼らの結論では、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N は 1673K 前後まで熱力学的に安定な相であるとされている。実際、H. A. Wriedt と J. L. Murray の編纂による平衡状態図が発表される以前に知られてきた Ti-N 系状態図の中でも[14~16]、最も著しい相違を示すのが  $\epsilon$  相の存在する組成範囲、温度範囲であった。しかし、H. A. Wriedt と J. L. Murray の平衡状態図では、M. P. Arbutov 等によって報告された値が最も信頼出来ると判断しており、その結果を採用して  $\epsilon$  相の安定な温度範囲は 1373K までとされている[17]。従って、先述の J.-P. Bars 等の研究[13]において、チタン窒化層中で確認された  $\epsilon$  相も、窒化終了後の冷却過程において析出したものと判断できる。

本研究では確認されなかったが、Fig. 2-1 の平衡状態図では、 $\sim 37\text{at. \%N}$  の組成を持つ bct 構造の  $\delta'$  相が存在する事が示されている。窒化終了後の冷却過程において、窒素欠損型の  $\delta$ -TiN から  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N に相変化するのであれば、同様に  $\delta'$  相も形成されると予想されるが、実際には Fig. 3-1-4 や Fig. 3-3-4 の XRD 観測で

は確認されなかった。本研究で  $\delta'$  相が観測されなかったのは、その形成過程に原因があると考えられる。 $\delta'$  相について調べた G. Lobier 等[18]や S. Nagakura 等[19]の報告によると、窒素欠損型の  $\delta$  相を高温から急冷して室温まで戻した後、再び加熱して 773K において時効処理を施して、初めて析出するとされている。即ち、本研究の実験範囲内では、そのような熱履歴を経ていないために、 $\delta'$  相の存在は確認できなかったと考えられる。

窒化した試料中の水素濃度について、Fig. 3-2-6 の ERD 測定によって調べた結果、各相によって固溶水素濃度は異なるが、最も濃度が高い領域でも 15wt. ppm 程度であることが示された。このように、原料ガス中に水素ガスを添加し、尚かつ純チタン金属と水素との親和性が高いにも関わらず、固溶水素量が極微であることの最大の要因は、高温になるほどチタン中の水素の固溶限は低下するからであると考えられる[20]。発熱性の水素吸蔵金属であるチタンは、573K が水素吸収に最適な温度であり、それ以上の温度では融点まで水素溶解度は低下し続けることが報告されている[21]。

上記の考察をまとめた結果を、Fig. 4-1 の模式図に示す。Fig. 2-1 の平衡状態図で示されているように、本実験の窒化温度である 1673K に到達する途中の 1155K において、hcp 型の  $\alpha$  相から bcc 型の  $\beta$  相に相変態する。そして、固溶窒素濃度が増大して約 4at. %N を超えると、 $\beta$  相内から再び  $\alpha$  相が析出する。従って、(1) のように、常温の  $\alpha$  相から同素変態した  $\beta$  相中で固溶窒素濃度が増大して、再び  $\alpha$  相が析出する。さらに窒化反応の進行と共に、(2) のように  $\alpha$  相の領域が成長して拡大し、 $\sim 20\text{at. \%N}$  以上では  $\delta$  相が析出する。その後、(3) のように  $\delta$  相と  $\alpha$  相の領域は共に成長して拡大し、窒化終了後に試料は急冷されて(4) のように  $\delta$  相の窒素欠損領域は  $\epsilon$  相に、 $\beta$  相は  $\alpha$  相に変化すると考えられる。 $\beta$  相から  $\alpha$  相に相変態する時は、マルテンサイト変態をするために針状組織が形成される。

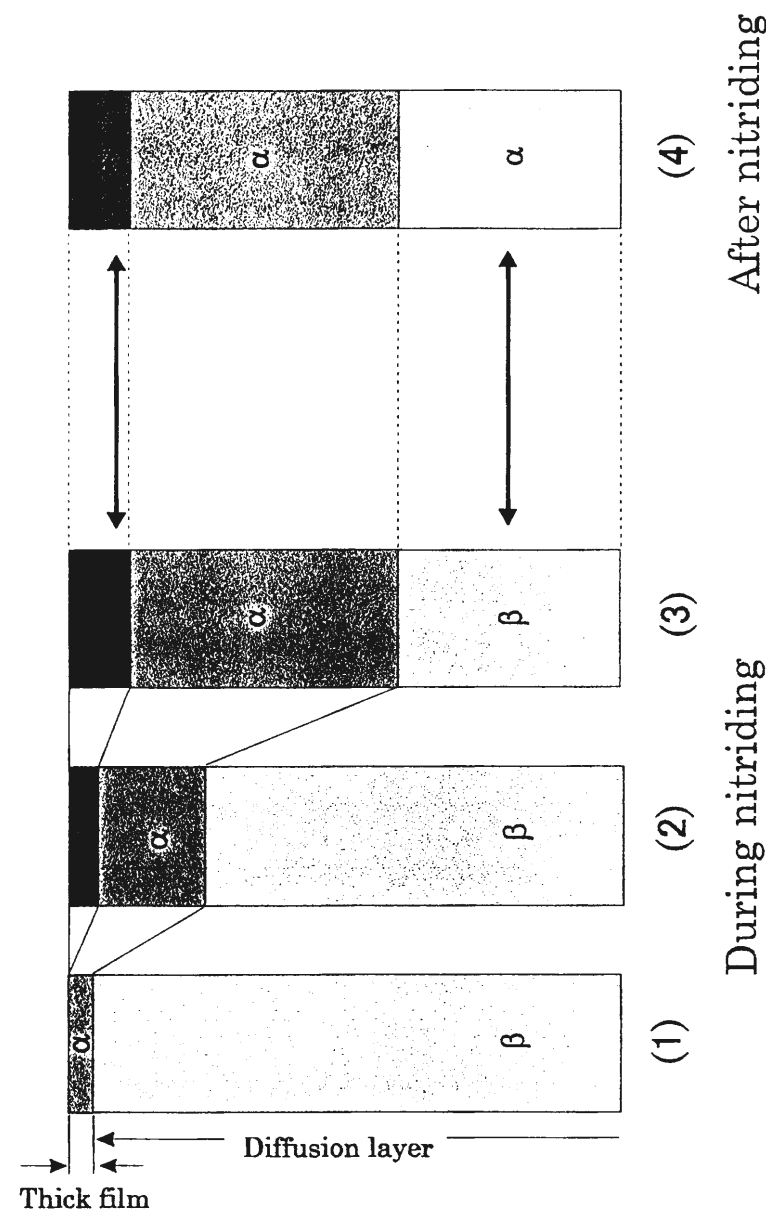


Fig.4-1 Schematic illustration for the growing process of nitrated titanium layer

#### §4-3 ボイドの形成過程

本研究では、熱プラズマ法によって形成されたチタン窒化層中において、特定の結晶方位面に囲まれたボイドが見出された。チタン窒化層中でのボイド形成に関する報告は極めて少なく、W. Lengauer 等[22]や B. E. Jacobson 等[23]の研究が僅かに挙げられる。彼らの試料作製法は本研究のものとは異なり、報告されたボイドの形態、サイズ等も異なるが、窒素欠損型の  $\delta$ -TiN の領域において見出されている点は共通している。また、本研究の §3-3 の結果からは、ボイド形成と  $\delta$  相領域の拡大、それに伴う固溶水素濃度の減少が対応していることが示されており、ボイド形成における水素の関与についても新たに示唆された。何れにせよ、ボイド形成はチタン窒化層の形成過程と密接な関係があると考えられる。

本節では、上述の報告[22, 23]も参考にし、§3-1 と §3-3 で得られた実験結果に基づいて、結晶学的な観点から窒化層形成に関する考察を行い、ボイド形成との関連についての検討を行った。

窒化に供した純チタン試料は、窒化前は常温相である hcp 型の  $\alpha$  相であるが、窒化開始後で 1155K 以上になると、高温相である bcc 型の  $\beta$  相に相変態する。 $\beta$  相の結晶構造は、Fig. 2-2(b) に示したように bcc 型で、単位格子あたり 12 個の四面体空隙と 6 個の八面体空隙を持ち、窒素原子は空間的により広い八面体空隙に收容される[24]。

窒素は  $\alpha$  安定化元素であるので、窒化温度である 1673K において固溶窒素濃度が 4at.% を超えると、 $\beta$  相中から再び  $\alpha$  相が、 $(101)\beta \parallel (0001)\alpha$  という方位関係 (Burgers の関係) を持って析出する[25]。 $\alpha$  相は、Fig. 2-2(a) に示したように、単位格子あたり 4 個の四面体空隙と 2 個の八面体空隙を持ち、窒素原子が固溶する場合には八面体空隙に收容される。 $\alpha$  相の格子定数は  $a$  軸、 $c$  軸共に、固溶窒素濃度に比例して膨張することが既に報告されている[10]。

§3-2 の結果より、形成されたチタン窒化層中には、極微量ではあるが水素が固溶していることが示されている。 $\alpha$ -Ti(N) 中に固溶する水素のサイトについては、I. Khidirov 等の中性子回折による実験結果が報告されており[24]、 $\alpha$ -

TiN<sub>0.26</sub>H<sub>0.15</sub> の組成の試料について調べた結果、水素原子は hcp 構造の格子中の八面体空隙と四面体空隙をそれぞれ 50%ずつランダムに占有することが明らかにされている。

$\alpha$  相中の窒素濃度の増加に伴って a 軸方向の格子も膨張するため、窒素濃度が 22at.%N 以上では、(0001)  $\alpha$   $\parallel$  (111)  $\delta$  の方位関係を持って  $\delta$ -TiN が整合析出する[26]。NaCl 型(空間群 Fm3m)の結晶構造を持つ  $\delta$ -TiN は不定比化合物で、窒素欠損型の  $\delta$  相では窒素副格子上に空孔が導入されることによって組成の調節が行われる[27]。窒化層の形成は、 $\alpha/\delta$  界面において  $\alpha$  相側から窒素欠損型の  $\delta$  相が析出されて進行し、初晶  $\delta$  は窒素副格子上に大量の空孔を有すると考えられる。

$\delta$ -TiN 形成の際に大量に導入される空孔との関連事項として、窒素欠損型の  $\delta$  相中でボイドが観察されることが報告されている[22, 23]。W. Lengauer 等の実験によると、純チタン板(厚さ 1mm)の裏表両面からガス窒化を施し、 $\delta$ -TiN<sub>0.53</sub> の組成になるまで窒素を吸収させてから全体の組成が均一になるようにアニールした試料では、中央部にボイド( $\sim 50 \mu\text{m}$ )が形成されることが明らかにされている[22]。また、B. E. Jacobson 等の報告によると、RF 放電による反応性スパッタリング法で作製された  $\delta$ -TiN 薄膜においても、非化学量論組成の場合には結晶粒界にボイドが存在し、化学量論組成の場合にはボイドが存在しないことが TEM 観察の結果より明らかにされている[23]。これらの研究で報告されたボイドは特定の結晶方位面に囲まれたものではなく、ボイドのサイズや存在形態も全く異なるものである。しかし、ボイドが観察されるのは窒素欠損型の  $\delta$  相を作製した場合であって、化学量論組成の  $\delta$  相中では観察されないという点では共通している。

以上の報告の結果からは、窒素欠損型の  $\delta$  相中に大量に存在する空孔が凝集して析出される事が、ボイド形成の要因の一つではないかと推測される。

$\delta$  相の不定比性以外のボイド形成の要因として、§ 3-2, § 3-3 で示された各生成相の固溶水素量について調べた結果より、ボイド形成に対する水素の関与についても検討する必要があると考えられる。例えば、Fig. 3-2-4 の結果からは、 $\alpha$ -Ti(N)の領域では窒素濃度が高いほど固溶水素濃度も高いことが示された。また、

Fig. 3-3-1、Fig. 3-3-2 の結果からは、 $\alpha \rightarrow \delta$  の相変化に伴って固溶水素量が減少することが示された。

同様の現象について調べた研究報告例として、イオン注入法によって窒化を行った純チタン試料に対し、電気化学的に水素を吸収させて固溶水素量を調べた Y. Sugizaki 等の研究が挙げられる[28]。彼らの報告によると、 $\alpha$  相のみの場合と比較して、窒化層中の窒素濃度が増加して  $\delta$  相が析出されるようになると、水素固溶量が大幅に低下する結果が示されている。また、 $\delta$ -TiN 薄膜の水素透過度について調べた K. Saito 等の研究では、化学量論組成の  $\delta$  相薄膜は水素の拡散障壁材として有効に機能するが、 $\delta$ -TiN<sub>0.9</sub> の組成になると効果がかなり低下することが報告されている[29]。

従って、本研究の結果と過去の文献の結果より、 $\delta$  相の水素固溶限は  $\alpha$  相よりも低く、 $\delta$  相の中でも化学量論組成の方が、窒素欠損型の  $\delta$  相よりも水素固溶限は低いと判断できる。組成の違いによる  $\delta$  相の水素固溶限の違いについては、窒素副格子上の空孔の存在に原因があるのではないかと推測されるが、現時点ではそのことを実験的に明確に示す報告は見当たらない。

ボイド形成の要因として、上記のように考察を展開した  $\delta$  相の不定比性と水素固溶限の低さという観点から、§ 3-3 で調べたボイドの形成過程に関する実験結果についての再検討を以下に行った。

まず、窒化開始後 20s の試料表面では、Fig. 3-3-1 の XRD 観測結果より  $\delta$  相の回折線が僅かに観測され、それに対応するように、試料表面には既に水素濃度の減少している領域が存在することが Fig. 3-3-2 の SIMS 測定より確認された。この時、形成された  $\delta$  相は表面近傍に少量存在するだけなので、 $\delta$  相中で過飽和となった水素は試料外に容易に放出され得ると考えられる。尚、Fig. 3-3-3 の SEM 観察ではボイドの存在はほとんど確認されなかった。

窒化開始後 600s 以後の試料では、 $\alpha \rightarrow \delta$  の相変化が進行して、水素濃度の減少している領域もそれに対応して拡大していることが判った。Fig. 3-3-2 を参照すると、水素濃度が減少しているのは表面から  $3 \sim 4 \mu\text{m}$  の深さまでの範囲で、ボイドが形成されている領域とほぼ対応していることが判る。窒化 3600s の試料で



は、更に水素濃度の減少している領域が拡大し、ボイドの形成される領域も拡大していた。

上記の実験結果より、ボイド形成と水素との関係について次のように考えることが出来る。 $\alpha \rightarrow \delta$ の相変化に伴って過飽和となった水素は、 $\delta$ 相の形成量が少ない場合は試料外に放出されると考えられるが、 $\delta$ 相の領域が成長して層の厚さが大きくなると水素透過障壁としての効果が増大してくるので[29]、試料外に漏洩し難くなる。そのため、 $\delta$ 相中で過飽和となった水素は、 $\delta$ 相中に形成された空間であるボイドの方に移動するのではないかと推測される。以上のように展開した、試料中の水素の挙動に関するモデルを、Fig. 4-2の模式図に示す。

先述のように、化学量論組成の $\delta$ 相の水素固溶限は非常に低いと考えられるが、 $\alpha/\delta$ 界面において最初に析出する $\delta$ 相は窒素副格子上に大量の空孔を有するため、 $\alpha$ 相中に固溶していた水素は、 $\alpha \rightarrow \delta$ の相変化の際に $\delta$ 相中の空孔に收容されるのではないかと推測される。そして、空孔同士が凝集してボイドとなって析出されると、水素もガス状となってボイドの中に存在するようになると推測される。水素ガスを導入しない作製法で形成された窒化層中においても、ボイドは見出されているため[22, 23]、過飽和固溶水素がボイド形成に対して積極的な寄与をしていると判断することは出来ないが、ボイドの形態等に影響を与えている可能性を否定することは出来ない。

窒化反応終了後の冷却過程において、先述のように、窒素欠損型の $\delta$ -TiNの領域から(200) $\epsilon \parallel$  (111) $\delta$ の方位関係を持って、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nが析出すると考えられる[12]。ボイドは $\delta$ 相内で形成される事が確認されているが、 $\epsilon$ 相から構成される領域では観察されることはない。 $\epsilon$ 相の水素固溶限に関する報告は見当たらないが、逆ルチル型の結晶構造を持つ $\epsilon$ 相は $\delta$ 相よりも空間充填率が低いので、 $\delta$ 相よりは水素固溶度の高いことが予想される。この考えは、Fig. 3-2-3のSIMS測定において、 $\epsilon$ 相が形成されている領域は若干水素濃度が高くなっていることから裏付けられている。従って、過飽和固溶水素は、 $\epsilon$ 相の領域では格子間中に收容され、 $\delta$ 相の領域ではボイドの中に移動すると考えられる。

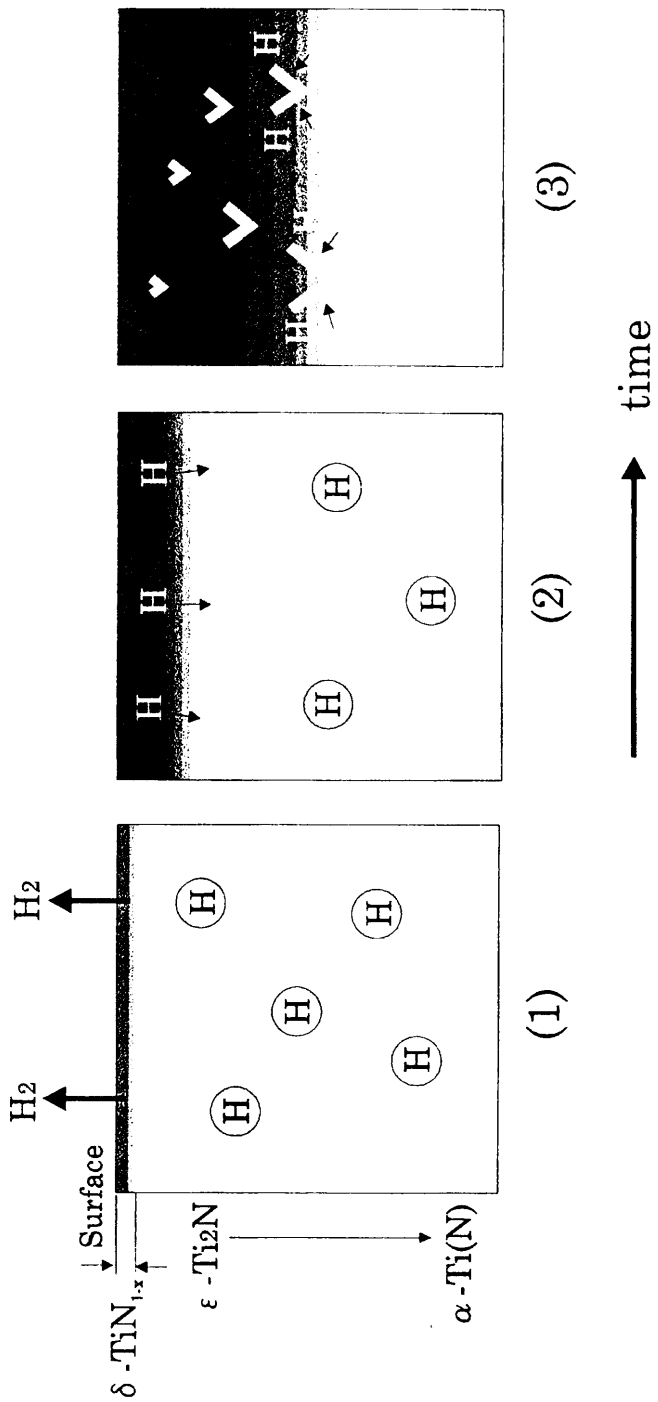


Fig.4-2 Schematic illustration for the process of void formation

#### §4-4 水素ガス添加による窒化反応の促進効果

プラズマ窒化の際に、水素ガス添加によって反応が促進されることが経験的に知られており、工業的にも広く実施されている[30]。その機構解明の問題については、幾人かの研究者によって報告されてきたが、統一された見解は依然として確立されていない[3, 5, 6]。

研究者によって水素の役割に対する見方が異なるのは、プラズマ-金属界面反応が非常に複雑なために解析が困難なことも挙げられるが、それ以上に、放電条件、プラズマの種類、使用した装置形状等の違いが、プラズマ中で生成される活性種の種類、割合に対して及ぼす影響が大きいことが原因と考えられる。従って、プラズマ窒化反応機構の一般化を行うためには、幾多の条件で実験を行って蓄積された結果の中から帰納的に結論を導く必要がある。しかし、従来の研究の殆どは低温プラズマを利用した実験に偏っており、熱プラズマ窒化に関する知見は極めて限られている。また、プラズマ診断と材料評価を系統的に行った研究が乏しいことも問題として挙げられる。

以上の背景より、本節では、試料中に固溶した水素とプラズマ中に生成された活性種の挙動について調べた §3-4 実験結果に主に基づいて、熱プラズマ窒化プロセスにおける、窒化反応促進に及ぼす水素ガス添加の効果についての考察を行った。

最初に、窒素-水素混合ガス比を変化させて窒化を行った試料について、材料学的な観点から評価を行った結果についての整理を行う。

組織観察と硬度測定を行った結果、それぞれ Fig. 3-4-1 と Fig. 3-4-2 で示されたように、60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub> の条件の時に、最も窒化層の成長が進行していることが判った。このように、熱プラズマ窒化の場合でも、水素ガス添加による窒化反応の促進が生じることが実験的に明瞭に示された。本研究の場合、60vol. %N<sub>2</sub>-40vol. %H<sub>2</sub> の条件が、窒化反応促進のための原料ガスの最適組成であったが、プラズマの種類や放電出力等の条件の違いによって最適組成は異なる[31]。

窒化した試料中の固溶水素濃度に関しては、SIMS と ERD を用いて調べた Fig. 3-4-5 の結果より、原料ガス中の水素分圧に比例して固溶水素濃度は増加しているが、最も濃度の高い厚膜中でも、窒素濃度と比較して遥かに低い 15wt. ppm 程度であることが判った。つまり、固溶水素濃度は、原料ガス中の水素分圧に比例して増加するが微量であって大差はなく、窒化反応の促進に与えた影響は少ないと考えられる。純 Ti は水素との親和性が非常に高い金属であるが、高温では吸蔵した水素を放出する傾向にあるため[21]、本研究の条件では最終的な吸収量は微小となったと考えられる。より低温の 1173K で窒化を行った場合では、微細なチタン水素化物の析出することが、グロー放電プラズマを用いた K. -T. Rie 等の報告によって確認されている[32]。

窒化反応に関与しているプラズマ中の活性種については、発光分光法によって検出を行った。Fig. 3-4-6 の結果より、純窒素ガスプラズマ中では、活性種として N<sub>2</sub>、N ラジカルが検出された。また、プラズマ中へ水素ガスを添加すると、N<sub>2</sub> ラジカルの生成が抑制され、代わりに NH、H ラジカルが生成されることが確認された。熱プラズマ中では、低温プラズマ中に存在する活性種として検出されるイオン種[5, 31]は確認されず、電離していない中性励起種であるラジカルのみが検出された。これは、プラズマの放電形態が異なることに加えて、低温プラズマの場合よりも雰囲気圧力が高く、観測位置も放電が行われているトーチから離れた試料表面直上であることによると考えられる。

原料ガス混合比を変化させた場合の活性種の挙動については、Fig. 3-4-7 の結果より、水素ガス混合比の増加と共に、N<sub>2</sub>、N ラジカルの発光強度は減少し、H ラジカルは単調増加することが示された。また、NH ラジカルについては、水素ガス混合比 30~40vol. %H<sub>2</sub> の時に最大であることが判明した。

検出された活性種の関連資料として、Table 4-1 に各化学種の結合エネルギーを示す[33]。このデータはプラズマ中のラジカルのものではないが、NH の方が N<sub>2</sub> より結合エネルギーが低く、容易に解離して N を供給する傾向にあることが理解できる。即ち、N<sub>2</sub> ラジカルより、NH ラジカルがプラズマ中に多く生成されるこ

との方が、窒化反応向上につながる事を示唆している。

Table 4-1 Molecular bond strength

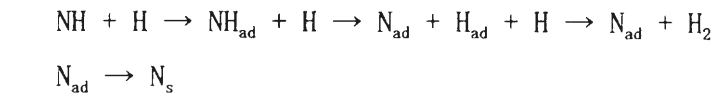
	N-N	H-H	H-NH <sub>2</sub>	N-H
kJmol <sup>-1</sup>	1115.2	435.6	459.8	313.5
eV/molecu	9.8	4.5	4.8	3.3

Fig. 3-4-1 と Fig. 3-4-2 に示した窒化層の成長と、Fig. 3-4-7 に示した NH ラジカルのガス混合比依存性を比較すると、同様の傾向を示していると判断できる。それに対して、N<sub>2</sub>、N ラジカルは、水素混合比の増加と共に単調減少しており、窒化層成長との関連は認められなかった。これらの実験結果より、プラズマ中に生成された活性種の中では、NH ラジカルが窒化層の成長と最も関連が深いと考えられる。但し、両者の変化は厳密に一对一では対応しておらず、例えば、80vol.%N<sub>2</sub>-20vol.%H<sub>2</sub>の条件と比較すると、30vol.%N<sub>2</sub>-70vol.%H<sub>2</sub>の方がNH ラジカルの発光強度は低い、厚膜部はより成長していることが分かる。従って、窒化反応促進の要因として、NH ラジカル以外の要因も探索する必要があると考えられる。

NH が試料内に取り込まれる過程を考えると、表面に吸着した NH から活性な N が生じ、それが試料中に固溶したと推測される。それに対して、試料中の水素は、Fig. 3-4-5 の結果より極微量しか観測されなかったことから、NH から生じた H の大部分は表面から再び離れたと考えられる。

上述の議論の流れより、NH ラジカル以外で窒化反応促進に関連のある活性種は、H ラジカルなのではないかと推測される。その理由として、水素ガス混合比 40vol.%以上において、水素混合比の増加と共に単調増加する唯一の活性種であることが挙げられる。それに対して、N<sub>2</sub>、N ラジカルは、Fig. 3-4-7 の結果より、水素ガス混合比 40vol.%以上で単調減少していたので、窒化反応に関与した可能性は低いと考えられる。

H ラジカルの反応に対する関与が示唆されたが、窒素を直接供給することは出来ず、又、試料中に固溶されて拡散等に影響を与えている可能性も低い。従って、H ラジカルは、NH から活性な N を生み出す触媒のような役割を果たすのではないかと推測される。以上、本研究で得られた実験結果と、これまでに得られている活性種の挙動に関する知見を組み合わせ、反応過程における H ラジカルの役割として以下のようなモデルを考えた。



最初に、プラズマ中で生成されたNHラジカルは、試料表面において吸着状態のNH<sub>ad</sub>となると考えられる。試料表面に吸着したNH<sub>ad</sub>は、解離してN<sub>ad</sub>とH<sub>ad</sub>に変化し、H<sub>ad</sub>はプラズマ中のHラジカルと反応してH<sub>2</sub>(g)となって試料表面から離れる。試料表面に吸着したN<sub>ad</sub>は、N<sub>s</sub>となって試料内部に固溶し、窒化反応が進行する。あるいは、Hラジカルは、試料表面に一旦吸着した後に、NH<sub>ad</sub>からHを除去する可能性も考えられる。以上のモデルの要点として、Hの役割は、NHから活性なNを効率良く生成させることにあるのではないかと推測している。

プラズマ中の活性種の試料表面への吸着に関するデータは見当たらないが、B. M. Biwer等のAugerとUPSによる測定によって通常の場合について調べた結果より、純Ti表面に吸着したNH<sub>3</sub>はほとんどが解離して原子状のNとHとなることが示されている[34]。上述のモデルにおいても、この実験から得られた知見を取り入れ、表面に吸着したNHは解離してN<sub>ad</sub>とH<sub>ad</sub>になると考えている。

Hラジカルによる吸着Hの引き抜き反応については、プラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜合成の際に提唱されている機構を参考にしている[35]。CVD法によるダイヤモンド合成の際に、大量の水素ガスで希釈されたメタンガスを使用するのは、プラズマ中のHラジカルによって、試料表面に吸着したCH<sub>3</sub>ラジカルからHを除去する必要があるためと説明されている。このように、Hラジカルには、試料表面の吸着している化学種から、Hを引き抜く役割を果たすと考えられている。

プラズマ中のHラジカルが作用がなくとも、NHから生じたH同士が結合して表面から離れることもあると推測されるが、上記のモデルでは、HラジカルがH<sub>ad</sub>を効果的に除去することによってN<sub>ad</sub>とH<sub>ad</sub>の再結合を防止し、活性なNの生成を助長していると考えている。何れにせよ、実際の窒化反応は、幾多の反応過程が混在して、提唱したモデルよりも更に複雑なものとなると予想される。

## 参考文献

- [1] K.-T.Rie and Th.Lampe: J. Materials Sci and Engineering, 69(1985) 473-481
- [2] T. Bacci, G. Pradelli, B. Tesi, C. Gianoglio, and C. Badini, Surface engineering and chemical characterization in ion-nitrided titanium and titanium alloys, J. Mater. Sci., 25(1990)4309-4314
- [3] Matusmoto O., Konuma M., and Kanzaki Y., Nitriding of titanium in a r.f. discharge II : Effect of the addition of hydrogen to nitrogen on nitriding, J. Less-Common Met., 84(1982)157-163.
- [4] A. Von Engel (山本賢三監訳), プラズマ工学の基礎, オーム社, (1985) 25
- [5] Hudis M., Study of ion-nitriding, J. Appl. Phys., 44(1972)1489-1496.
- [6] Tibbets G.G., Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding", J. Appl. Phys., 45(1974)5072-5073.
- [7] W.Lengauer, The titanium-nitrogen system : A study of phase reactions in the subnitride region by means of diffusion couples, Acta metall. Mater., 39(1991)2985-2996
- [8] H.A.Wriedt and J.L.Murray, Bull. Alloy Phase Diag., 8(1987)378
- [9] M.K.Koul and J.F.Breedis, Phase transformation in  $\beta$  isomorphous titanium alloys, Acta metall., 18(1970)579-588
- [10] J.-P.Bars, E.Etchessahar, and J.Debuigne, Kinetic diffusional and morphological study of the nitriding of titanium by nitrogen at high temperature: Mechanical and structural properties of  $\alpha$  solid solution Ti-nitrogen, J. Less-Common Met., 52(1977)51-76
- [11] E.Metin and O.T.Inal, Kinetics of layer growth and multiphase diffusion in ion-nitrided titanium, Metall. Trans. A, 20(1989)1819-1832
- [12] M.K.Hibbs, J.-E.Sundgren, B.O.Johansson, and B.E.Jacobson, The microstructure of reactively sputtered Ti-N films containing the Ti<sub>2</sub>N phase
- [13] J.-P.Bars, D.David, E.Etchessahar, and J.Debuigne, Titanium  $\alpha$ -nitrogen

- solid solution formed by high temperature nitriding : Diffusion of nitrogen, hardness, and crystallographic parameters, Metall. Trans. A, 14(1983)1537-1543
- [14] A.E.Palty, H.Margolin, and J.P.Nielsen, Titanium-nitrogen and titanium-boron systems, Trans. ASM, 46(1954)312-328
- [15] L.A.McClaine and C.P.Coppel, Equilibrium studies of refractory nitrides, Part I : Details of the apparatus and studies of the Ti-N system, U.S.Air Force Systems Command Res. Technol. Div. Tech. Rept. AFML-TR-65-299,(1965)
- [16] F.W.Wood, P.A.Romans, R.A.McCune, and O.G.Paasche, "Phases and Interdiffusion Between Titanium and Its Mononitride", U.S. Bur. Mines, Rept. Inv 7943(1974)
- [17] M.P.Arbutov, S.Ya.Golub, and B.V.Khaenko, X-ray investigation of titanium nitrides, Inorg. Mater., 13(1977)1779-1789
- [18] G.Lobier and J.-P.Marcon, Study and structure of a new phase of the sub-nitride of titanium  $Ti_2N$ , Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 268(1969)1132-1135
- [19] S.Nagakura and T.Kusunoki, Structure of  $TiN_x$  studied by electron diffraction and microscopy, J.Appl.Crystallogr., 10(1977)52-56
- [20] 深井有, 田中一秀, 内田裕久, 水素と金属, 内田老鶴圃, 1998
- [21] V.V.Sofyina, Z.M.Azarkh, and N.N.Orlova, 金属内の水素, 日ソ通信社, (1972)109
- [22] W.Lengauer, Properties of bulk  $\delta-TiN_{1-x}$  prepared by nitrogen diffusion into titanium metal, J. Alloys Comp., 186(1992)293-307
- [23] B.E.Jacobson, R.Nimmagadda and R.F.Bunshah, Thin Solid Films, 63(1979)333
- [24] I.Khidirov, I.Karimov, V.T.Em, Neutron diffraction study of the order-disorder transition in titanium nitride hydrides, Neorg. Mater., 17(1981)1416-1420

- [25] 杉本孝一, 長村光造, 山根壽己, 牧正志, 菊池潮美, 落合庄治郎, 村上陽太郎, 材料組織学, 朝倉書店, 1995
- [26] 近藤淳哉, 京都大学修士学位論文, 1993
- [27] J. Hojo, O. Iwamoto, Y. Maruyama, and A. Kato, Defect structure, thermal and electrical properties of Ti nitride and V nitride powders, J. Less-Common Met., 53(1977)265-276
- [28] Y.Sugizaki, T.Furuya, and H.Satoh, Influence of nitrogen implantation on the hydrogen absorption by titanium, Nucl. Instr. And Meth. B60(1991)722-725
- [29] K.Saito, S.Inayoshi, Y.Ikeda, Y.Yang, and S.Tsukahara, TiN thin film on stainless steel for extremely high vacuum material, J. Vax. Sci. Technol. A, 13(1995)556-561
- [30] 日本材料科学会編, 表面処理と材料, (1996), 裳華房, 東京
- [31] J. Bougdira, G. Henrion, and M. Fabry, Effects of hydrogen on iron nitriding in a pulsed plasma, J. Phys. D: Appl. Phys., 24(1991)1076-1080
- [32] K.-T.Rie and Th.Lampe, Surf. Eng., 1(1985) 198-202
- [33] Handbook of chemistry and physics 55<sup>th</sup> edition, Dow Chemicals, 1974
- [34] B.M.Biwer and S.L.Bernasek, "A photoelectron and Energy Loss Spectroscopy Study of Ti and its Interaction with  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , and  $NH_3$ ", Surface Science, 167(1986)207-230
- [35] M. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, J. Am. Chem. Soc., 108(1986)5780-5783

## 第5章 結言

本論文では、熱プラズマの一種であるプラズマジェット法を用いた純チタンの窒化の研究を行って組織、結晶学的特徴を明らかにし、高温域における窒化層形成過程と水素ガス添加による窒化反応促進効果に関する検討を行った。これまでの研究で得られた結果と、それに基づいて行った考察から得られた知見について、章別に以下に示す。

第 3 章の 1 節では、プラズマジェット法を利用することにより、従来の報告例が乏しい、高温域において形成された純チタン窒化層の組織、結晶構造、硬度の各々の対応関係について調べた。結果として、窒化層は  $\delta$ -TiN と  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N、 $\alpha$ -Ti (N) からなる厚膜部と  $\alpha$ -Ti (N) からなる拡散層から構成されていることが示された。同じ  $\alpha$ -Ti (N) の結晶構造であるにも関わらず、厚膜部の領域はガラス状破面を呈しており、拡散層の領域では針状組織が形成される事が判明した。また、 $\delta$  相の領域では、従来報告されたことがない特定の結晶方位面に囲まれたボイドの存在が確認された。

第 3 章の 2 節では、形成されたチタン窒化層の組成分析を行った。軽元素である水素と窒素の分析は困難であるが、本研究では、窒素濃度に関しては標準試料を用いた EPMA 法により測定を行い、水素濃度に関しては SIMS を用いて、窒化層の各領域の組成についての知見を得た。その結果、 $\alpha$ -Ti (N) の領域では固溶窒素量に比例して水素濃度が増加、 $\delta$ -TiN の領域では窒素濃度に比例して水素濃度が減少し、窒化層中の窒素組成、結晶構造の違いが水素固溶量に影響を与えたことが明らかになった。ERD で水素濃度の定量測定を行った結果より、厚膜部の  $\alpha$ -Ti (N) の領域で約 15wt. ppm 程度である事が示された。

第 3 章の 3 節では、チタン窒化層の形成過程と、それに伴うボイドの生成要因について検討を行った。窒化時間 20s の試料表面は、 $\alpha$ -Ti (N) に加えて  $\delta$ -TiN から構成されていた。その後、窒化時間の進行とともに、 $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N の回折線も途中で観測されるが、最終的には殆ど  $\delta$ -TiN となっていた。従って、 $\epsilon$  相は、 $\alpha$  相から  $\delta$  相に相変化する過程において存在するのではなく、窒化後の冷却過程に

において窒素欠損型の  $\delta$  相から相変化して形成されたと考えられる。

試料表面において、 $\delta$  相の割合が増加するとともに水素濃度が減少していたことから、 $\delta$  相の固溶水素限が低いことが判った。また、同時にボイドも増加していることから、ボイドの生成要因は  $\delta$  相中の過飽和水素の析出によると考えられる。

第 3 章の 4 節では、水素による窒化反応の促進効果に関して、試料中の固溶水素、プラズマ中の活性種の影響について調べた。その結果、60vol. % $N_2$ -40vol. % $H_2$  の条件の時に、最も窒化層成長が促進された。また、発光分光測定の結果、純窒素ガスプラズマ中では活性種として  $N_2$ 、N ラジカルが観測され、代わりに NH、H ラジカルが観測された。原料ガス中の水素混合比の増加とともに、 $N_2$ 、N ラジカルは単調減少、H ラジカルは単調増加し、NH ラジカルは水素混合比が 20~30vol. % において最大となる事が確認された。

原料ガス混合比を変化させた時の、厚膜部の厚さと NH ラジカルの変化がほぼ対応していたことより、NH ラジカルが窒化反応の促進に重要な活性種であることが示唆された。また、試料中の固溶水素に関しては、濃度は極微量で各条件間の差異も僅かであることから、窒化反応の促進に及ぼした影響は少ないのではないかと考えられる。

第 4 章では、第 3 章の実験結果より得られた知見に基づいて、熱プラズマ窒化プロセスの反応機構、中でもチタン窒化層及びボイドの形成過程と、水素ガス添加による窒化促進効果に関する考察を行った。まず、窒化層の成長過程については、 $\beta$  相から再び  $\alpha$  相が析出し、更に窒素濃度が増加して  $\alpha$  相から  $\delta$  相が析出したと考えられる。また、拡散層の針状組織と厚膜部の  $\epsilon$  相は、共に冷却過程において、それぞれ  $\beta$  相からマルテンサイト変態した領域と、窒素欠損型の  $\delta$  相から形成された領域と考えられる。

また、ボイドの形成については、窒素欠損型の  $\delta$  相中に大量に含まれる空孔が凝集して析出した可能性が最も高いが、 $\delta$  相中の過飽和水素も密接な関連があると考えられる。試料表面では  $\delta$ -TiN の成長と共に水素濃度の減少領域が拡大し、同時

にボイドの数も増加していることから、 $\delta$  相中で過飽和となった水素はボイド中に移動したのではないかと推測される。

水素ガス添加による窒化促進効果は、試料中に固溶した水素よりも、NH ラジカル等のプラズマ中に生成される活性種が重要な働きをすることと考えられる。また、NH ラジカルだけではなく、H ラジカルによる NH ラジカルからの H の引き抜き反応も効果があるのではないかと推測される。



## 本研究に関する投稿論文

- 1) 玉置昌哉、西川勲、桑原秀行、富井洋一、山本直一、 ” プラズマ窒化における水素の挙動と役割”、粉体及び粉末冶金、平成 9 年 7 月 15 日、第 44 巻、第 7 号、p.712～715.
- 2) M. TAMAKI, H. KUWAHARA, Y. TOMII, and N. YAMAMOTO, ” An Investigation of Titanium Nitride Prepared by a DC arc plasma jet”, Journal of Materials Synthesis and Processing, vol.6, no.3, 1998, p.215～219.
- 3) M. TAMAKI, Y. TOMII, and N. YAMAMOTO, ” The Role of Hydrogen in Plasma Nitriding: Hydrogen Behavior in the Titanium Nitride Layer”, Plasmas and ions, vol.3, 2000, p.33-39
- 4) M. TAMAKI, Y. TOMII, N. YAMAMOTO, and H. SUMIYA, ” SIMS ANALYSIS OF TITANIUM NITRIDE LAYER PREPARED BY PLASMA NITRIDING” , Proceedings of the Twelfth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, 2000, p.863-866

## 謝辞

本研究は、著者が京都大学大学院人間・環境学研究科 修士課程及び博士後期課程に在学中に遂行したものです。

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、終始懇篤なるご指導とご鞭撻を賜りました京都大学大学院人間・環境学研究科 教授 理学博士 山本直一先生に心から感謝いたします。

本研究の遂行及び論文作成にあたり、終始懇篤なるご指導と有益なご助言、叱咤激励を賜りました京都大学大学院エネルギー科学研究科 助教授 工学博士 富井洋一先生に心から感謝いたします。

ならびに、懇篤なるご指導と貴重なご助言を賜りました京都大学大学院人間・環境学研究科 助手 工学博士 雨澤浩史先生に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、各種実験設備を提供して頂き、暖かいご支援を頂きました財団法人応用科学研究所 桑原秀幸 工学博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行において、SEM 観察、EPMA 測定の際に惜しみないご協力を頂きました、京都大学大学院材料工学専攻 粒子線応用分析室の畦崎輝義技官、中川勇技官に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、ERD 分析の際に惜しみないご協力を頂きました京都大学大学院エネルギー科学研究科 教授 工学博士 伊藤靖彦先生、助手 工学博士 野平俊先生、京都大学大学院工学研究科 原子核工学専攻放射実験室 助手 吉田紘二先生に深く感謝いたします。

SIMS 分析におきまして、惜しみないご協力を頂きました日立サイエンスシステムズ 住谷弘幸様に深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行に共に協力して頂いた、三村享、西川勲、柏原雅之、塚根浩一郎の各氏をはじめとする卒業生、在学生の皆様に心からお礼を申し上げます。